



**Filipe Miguel de
Almeida Marques dos
Santos**

**Novos Materiais com Polioxotungstatos
Substituídos com Metais *d* e *f***



**Filipe Miguel de
Almeida Marques dos
Santos**

**Novos Materiais com Polioxotungstatos
Substituídos com Metais *d* e *f***

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Maria V. S. Viana Cavaleiro, Professora Catedrática do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e da Doutora Helena Isabel Seguro Nogueira, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro do POCTI no âmbito
do III Quadro Comunitário de Apoio.

Apoio financeiro da FCT (SFRH / BD /
40857 / 2007) e do FSE no âmbito do
III Quadro Comunitário de Apoio.

Dedico este texto à minha orientadora Helena Carapuça (1965-2008), com quem iniciei este percurso e que, apesar de já não presente, ainda vive neste mundo.

o júri

presidente

Prof. Doutor António Carlos Matias Correia

professor catedrático do Departamento de Biologia da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Ana Cristina Moreira Freire

professora associada com agregação da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Prof. Doutora Etelvina de Matos Gomes

professora associado da do Departamento de Física da Universidade do Minho

Prof. Doutora Helena Isabel Seguro Nogueira

professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Mário Manuel Quialheiro Simões

professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Olinda Coelho Monteiro

professora auxiliar convidada do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

agradecimentos

Antes de mais um profundo agradecimento à Professora Helena Carapuça por ainda me ter acolhido e pela sua disponibilidade e orientação científica. Um muito sincero agradecimento às minhas orientadoras Ana Cavaleiro e Helena Nogueira, pela sua orientação científica, disponibilidade e discussão dos resultados ao longo deste trabalho e, finalmente, por todas as preciosas sugestões dadas durante a escrita desta tese.

À Paula Brandão, à Mestre Celeste Azevedo e ao Professor Vitor Félix, um muito obrigado por todo o apoio prestado ao longo de todo o trabalho. Um muito obrigado também ao João Amaral e ao Professor Vitor Amaral pelas medições magnéticas e à Doutora Rute Ferreira, pelas medições de luminescência.

A todos os meus colegas de laboratório e do departamento, um sentido agradecimento por terem proporcionado um ambiente de trabalho tão salutar. Em particular, gostaria de expressar à Filipa Sousa, à Patrícia Silva, à Luciana Rocha, Diana Mónica, Diana Lima, Violeta Girão e à Susana Braga um especial agradecimento pela sua amizade e companheirismo.

Um muito particular agradecimento ao Prof. Vitali Dotsenko, por tudo aquilo que soube transmitir enquanto professor e que ainda hoje encontro utilidade. Do mesmo modo, ao Prof. Carlos Vasconcelos, ao Lon Milo, ao A. Crowley e Lady Frieda Harris, David Mack, Bob Wilson, Mary Greer e a toda a gente das T.T. por toda a energia e por constantemente me estimularem a dar o meu melhor, independentemente das circunstâncias.

À Fátima Simões, ao Raul Leitão, José Leitão, ao Elias Perry, ao Isidro Sousa, José Cortez, Rui Santos, Ana Agripina, Susana Varela, Iulia Dragan e ao Luís Areal e claro, ao Paulo Silva e à Tânia Mendonça, um muito sincero agradecimento por toda a sua amizade, apoio e carinho. À Nina, Hélio, Miguel, Anan, Bhima e a todos os outros que estiveram presentes sempre que necessário, muito obrigado. Sem todos vós não teria conseguido :)

Um agradecimento profundo aos meus pais e demais família pelo incondicional apoio e incentivo em todos os momentos.

Finalmente, agradeço ao Departamento de Química da Universidade de Aveiro e ao CICECO (PEst-C/CTM/LA0011/2011), todas as facilidades concedidas durante a realização deste trabalho e à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela concessão de uma bolsa de investigação no âmbito do projecto POCTI/BD/40857/2007.

palavras-chave

Polioxometalatos; Aniões de Keggin; Metais de transição; Líquidos Iônicos; Dímeros; Híbridos Orgânico-Inorgânicos; Sais de Imidazólio; Sais de Fosfônio; Lantanídeos; Síntese direcionada por catiões

resumo

No presente trabalho apresentam-se os estudos efetuados com polioxometalatos derivados das estruturas de Keggin e de Lindquist. Numa primeira parte, estudaram-se compostos obtidos por combinação de polioxoaniões de Keggin de fórmula $[PW_{11}O_{39}M(H_2O)]^{n-}$ ($M = Fe^{III}$, Mn^{III} e $n = 4$; $M = Co$ e $n = 5$) com o catião 1-butil-3-metilimidazólio ($Bmim^+$). A combinação do catião $Bmim^+$ com o polioxoanião $[PW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]^{4-}$ permitiu, pela primeira vez, isolar tanto o anião monomérico de Fe, como o anião dimérico $[(PW_{11}O_{39}Fe)_2O]^{10-}$ através de simples manipulação do pH, com a obtenção da respetiva estrutura cristalina. Estudos de estabilidade em solução vieram mostrar que a formação do dímero estava dependente do pH da solução e sugeriram que tanto a forma dimérica como a monomérica existem em equilíbrio em solução. No entanto, a incapacidade de, até agora, se conseguir obter este dímero através de métodos de bancada levaram a supor que o contra-catião utilizado possa desempenhar um papel no isolamento seletivo do dímero ou do monómero, independentemente do pH a que a reação se dava. A repetição destas experiências com os aniões correspondentes $[SiW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]^{5-}$ e $[PW_{11}O_{39}M(H_2O)]^{n-}$ ($M = Fe^{III}$, Mn^{III} e $n = 4$; $M = Co$ e $n = 5$) levou sempre à obtenção dos compostos monoméricos correspondentes, $(Bmim)_5[SiW_{11}O_{39}Fe^{III}(H_2O)] \cdot 4H_2O$ (**3**), $(Bmim)_5[PW_{11}O_{39}Co^{II}(H_2O)] \cdot 0.5 H_2O$, (**4**) e $(Bmim)_5[PW_{11}O_{39}Mn^{III}(H_2O)] \cdot 0.5 H_2O$ (**5**). A utilização do catião $Bmim^+$ permitiu obter duas estruturas cristalinas contendo o polioxoanião de Co^{II} , dependendo das condições de síntese, nomeadamente do rácio $Bmim^+ : POM$. Assim, a utilização de um rácio de 5:1 ou de 7:1 levaram à obtenção de cristais com as fórmulas $Na_2K(Bmim)_2[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 7H_2O$ (**4a**) e $Na(Bmim)_4[PW_{11}O_{39}Co(H_2O)] \cdot 1.5H_2O$ (**4b**). Efetuaram-se ainda estudos eletroquímicos com elétrodos de pasta de carbono modificados. Os estudos iniciais, feitos com elétrodos de pasta de carbono modificados com $BmimCl$, pretendiam averiguar a influência no eletrodo da presença de uma partícula condutora como o catião $Bmim^+$. Para esse efeito, fizeram-se medições voltamétricas de soluções contendo os aniões $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ e $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$. Os resultados obtidos, permitiram concluir que a presença de pequenas quantidades de $BmimCl$ (até uma adição de 2.5% (*p/p*)) resultaram num eletrodo com um desempenho melhorado, principalmente nos estudos de variação de pH. Efetuou-se ainda a combinação destes aniões com os catiões 3-metil-1-octilimidazólio ($Omim^+$) e ainda com o catião trihexil(tetradecil)fosfônio ($THTP^+$). Em comum, todos estes catiões estão associados a líquidos iónicos, compostos inteiramente constituídos por iões e com pontos de fusão inferiores a 100 °C.

Os compostos obtidos por associação dos cátions Omim⁺ e THTP⁺ com o anião de Fe^{III}, levaram única e exclusivamente à obtenção do sal monomérico do anião [(PW₁₁O₃₉Fe(H₂O))]⁴⁻, independentemente das condições de síntese. Estes resultados, bem como os dados disponíveis na literatura, apontam para um papel do catião no isolamento do anião de Fe, tendo-se observado que cátions mais volumosos tendem a precipitar exclusivamente o sal monomérico de Fe. A combinação com os aniões de Co^{II} e Mn^{III} originou os compostos (Omim)₄H[(PW₁₁O₃₉Co^{II}(H₂O)·H₂O) (**7**) e (Omim)₄[PW₁₁O₃₉Mn^{III}(H₂O)] (**8**) com características idênticas às dos obtidos para as sínteses com Bmim⁺, mas uma melhor solubilidade em solventes mais apolares como o clorofórmio. Por último, a combinação dos polioxoaniões [PW₁₁O₃₉M(H₂O)]ⁿ⁻, com M = Fe^{III} e Mn^{III} e n = 4; M = Co^{II} e n = 5 com o catião THTP⁺ levou à obtenção de líquidos iônicos contendo estes mesmos polioxoaniões num rácio THTP:POM igual ao rácio molar. Apesar de já existirem na literatura relatos de líquidos iônicos contendo polioxometalatos, os resultados aqui expostos representam a primeira vez que polioxoaniões tetra e pentavalentes formam líquidos iônicos isentos de água, um dos principais contaminantes deste tipo de compostos. Num segundo momento, prepararam-se novos materiais por combinação de metais como o Al^{III}, Cr^{III} e Fe^{III} com os lantanopolioxometalatos [Ln(W₅O₁₈)₂]⁹⁻ (Ln = Sm^{III}, Eu^{III}), apresentando-se aqui os resultados obtidos. Estes lantanopolioxometalatos estão referenciados na literatura pelas suas propriedades luminescentes e a sua associação aos metais indicados pode abrir perspectivas interessantes na exploração destas propriedades. Os compostos obtidos, de fórmulas Na[Fe(H₂O)₅(OH)]₄[Sm(W₅O₁₈)₂]·11H₂O (**12**), [Al(H₂O)₆]₃[Sm(W₅O₁₈)₂]·16H₂O (**13**), Na₄[Cr(H₂O)₄(OH)₂]₅[Sm(W₅O₁₈)₂]·13H₂O (**14**), Na[Fe(H₂O)₅(OH)]₄[Eu(W₅O₁₈)₂]·6H₂O (**15**), [Al(H₂O)₆]₃[Eu(W₅O₁₈)₂]·12H₂O (**16**) e H₃Na[Cr(H₂O)₄(OH)₂]₅[Eu(W₅O₁₈)₂]·3H₂O (**17**), mostram que os cátions de Fe^{III} e Cr^{III} adicionados sofreram reações de hidrólise aquando da adição à solução aquosa contendo os lantanopolioxotungstatos. Os estudos de luminescência efetuados indicam que a presença de metais como o Fe^{III} e o Cr^{III} afetam as propriedades de luminescência dos compostos preparados, devido à existência de bandas de transição d-d na zona de excitação dos centros de Eu^{III}.

keywords

Polioxometalates; Keggin Anions; Transition Metals; Ionic Liquids; Organic-Inorganic Hybrids; Dimers; Imidazolium Salts; Phosphonium Salts; Cation Directed Synthesis; Lanthanides

abstract

The present work reports studies on the new compounds obtained by the combination of polyoxoanions derived from the Keggin and Lindquist structures with several cations.

The studies were first focused on the monolacunary Keggin polyoxoanions $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$, Mn^{III} and $n = 4$; $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ and $n = 5$) and its combination with the organic cation 1-butyl-3-methylimidazolium (Bmim^+). The association of Bmim^+ cation with the polyoxoanion $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ allowed to isolate for the first time both the monomeric and the dimeric $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}_2\text{O}]^{10-}$ anions, with the same cation and using simple bench techniques by pH manipulation. Studies regarding the stability of these inorganic species in solution indicated that both species are present in solution in equilibrium. However, the inability to up until now isolate the dimeric unit through simple bench methods, lead to the hypothesis that the cation had a role to play in the selective precipitation of either the monomer or the dimer. Repetition of the same procedures with the polyoxoanions $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ and $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$, Mn^{III} and $n = 4$; $\text{M} = \text{Co}$ and $n = 5$), afforded only the corresponding monomeric compounds, $(\text{Bmim})_5[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**), $(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, (**4**) and $(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (**5**). Moreover, the combination of Bmim^+ and the polyoxotungstate $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ afforded two different crystal structures, depending on the synthetic conditions. Thus, a ratio $\text{Bmim}^+:\text{POM}$ of 5:1 and the presence of K^+ cations (due to addition of KOH) led to a formula $\text{Na}_2\text{K}(\text{Bmim})_2[\text{PW}_{11.2}\text{O}_{39}\text{Co}_{0.8}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**4a**), whilst a ratio $\text{Bmim}:\text{POM}$ of 7:1 led to the formation of a crystal with the chemical formula $\text{Na}_2(\text{Bmim})_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**4b**). Electrochemical studies were performed with carbon paste electrodes modified with BmimCl to investigate the influence of the Bmim^+ cation in the performance of the electrodes. The voltametric measurements obtained from solutions containing the anions $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ and $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ are presented. Results pointed to an improvement of the acquired voltametric signal with a slight addition of BmimCl (up to 2.5% w/w), specially in the studies regarding pH variation. Additional synthesis were carried out with both the cations Omim^+ and THTP^+ .

As with the Bmim⁺ cation, both the Omim⁺ and THTP⁺ cations can form ionic liquids, compounds purely made of ions that have a low melting point (below 100 °C). The combination of both the Omim⁺ and THTP⁺ cations with the iron(III) polyoxoanion afforded only the monomeric salts, regardless of the conditions used. These results, together with the data available in the literature point to a

role of the cation in the isolation of the iron polyoxoanion, suggesting that the bigger cations isolate exclusively the monomeric iron salt. The combination of the Omim⁺ cation with the Co^{II} and Mn^{III} anions led to the precipitation of the compounds (Omim)₄H[PW₁₁O₃₉Co^{II}(H₂O)·H₂O] (**7**) and (Omim)₄[PW₁₁O₃₉Mn^{III}(H₂O)] (**8**), which exhibited identical properties to the synthesized Bmim⁺ compounds, besides an improved solubility in apolar solvents like chloroform.

While the synthesis with the imidazolium derivatives always led to the precipitation of solid materials, the combination of organic cation THTP⁺ with the Keggin anions [PW₁₁O₃₉M(H₂O)]ⁿ⁻ (M = Fe^{III}, Mn^{III} and n = 4; M = Co^{II} and n = 5) resulted in an ionic liquid with a ratio THTP⁺:POM equal to the molar ratio. Even though other ionic liquids containing POMs are known in the literature, this is the first time that a pure, water-free ionic liquid containing high-valence anions is produced.

The work is concluded with the studies on the combination of lanthanopolyoxometalates [Ln(W₅O₁₈)₂]⁹⁻ (Ln = Sm^{III}, Eu^{III}) with the metals Al^{III}, Cr^{III} and Fe^{III}. These lanthanopolyoxometalates are known for its luminescent properties and the combination with the above metals might lead to interesting materials.

The prepared compounds, of formula Na[Fe(H₂O)₅(OH)]₄[Sm(W₅O₁₈)₂]·11H₂O (**12**), [Al(H₂O)₆]₃[Sm(W₅O₁₈)₂]·16H₂O (**13**), Na₄[Cr(H₂O)₄(OH)₂]₅[Sm(W₅O₁₈)₂]·13H₂O (**14**), Na[Fe(H₂O)₅(OH)]₄[Eu(W₅O₁₈)₂]·6H₂O (**15**), [Al(H₂O)₆]₃[Eu(W₅O₁₈)₂]·12H₂O (**16**) e H₃Na[Cr(H₂O)₄(OH)₂]₅[Eu(W₅O₁₈)₂]·3H₂O (**17**), indicated that Fe^{III} and Cr^{III} suffered hydrolysis when added to the reaction mixture. The luminescence studies indicate that the presence of cations such as Fe^{III} and Cr^{III} affect the luminescent properties of the compounds due to the existence of *d-d* transition bands in the region of the spectrum where the Eu^{III} centers are excited.

Índice

Lista de Abreviaturas	xvii
Lista de Símbolos	xix

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Polioxometalatos	3
1.2. Estrutura e propriedades de alguns polioxometalatos	8
1.2.1. O anião de Keggin e seus derivados	8
1.2.1.1. <i>Os aniões $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$</i>	8
1.2.1.2. <i>Estruturas lacunares do anião de Keggin</i>	10
1.2.1.3. <i>Derivados metalossustituídos</i>	12
1.2.2. O anião de Wells-Dawson, $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$	15
1.2.3. O anião de Lindquist e seus derivados	16
1.2.3.1. <i>Os aniões $[M_6O_{19}]^{n-}$</i>	16
1.2.3.2. <i>Derivados heterometálicos</i>	17
1.3. Propriedades e funcionalidades: a caminho dos materiais	19
1.3.1. Propriedades redox	19
1.3.2. Luminescência	20
1.3.3. Propriedades magnéticas	22
1.4. A Tese	23
1.5. Bibliografia	25
2. ASSOCIAÇÕES DE POLIOXOTUNGSTATOS COM O CATIÃO 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO	41
2.1. Introdução	43
2.2. Polioxotungstatos do tipo Keggin contendo Fe	44
2.2.1. Caracterização dos compostos	45
2.2.2. Morfologia e estudos por difração de raios-X	53
2.2.3. Estabilidade térmica	59
2.2.4. Propriedades magnéticas do $(Bmim)_{10}[PW_{11}O_{39}Fe)_2O] \cdot 0.5H_2O$	63
2.2.5. Equilíbrio monômero/dímero em soluções CH_3CN/H_2O	64
2.3. Polioxotungstatos do tipo Keggin com Co^{II} e Mn^{III}	71
2.3.1. Caracterização dos compostos	71
2.3.2. Morfologia e estudos por difração de raios-X	81
2.3.3. Estabilidade térmica	90
2.4. Conclusões	94
2.5. Bibliografia	95

3. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS COM O CATIÃO 1-BUTIL-3-METILIMIDAZÓLIO	107
3.1. Introdução	109
3.2. Preparação dos elétrodos	110
3.3. Comportamento eletroquímico do heteropolianião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$	114
3.4. Comportamento eletroquímico do heteropolianião $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$	119
3.5. Conclusões	122
3.6. Bibliografia	122
 4. ASSOCIAÇÕES DE POLIOXOTUNGSTATOS COM O CATIÃO 3-METIL-1-OCTILIMIDAZÓLIO	129
4.1. Introdução	131
4.2. Síntese e caracterização dos compostos obtidos com polioxotungstatos monossustituídos do tipo Keggin ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$, Co^{II} e Mn^{III})	132
4.2.1. Caracterização dos compostos	133
4.2.2. Estabilidade térmica	139
4.3. Conclusões	142
4.4. Bibliografia	142
 5. PREPARAÇÃO DE LÍQUIDOS IÔNICOS CONTENDO POLIOXOTUNGSTATOS	147
5.1. Introdução	149
5.2. Síntese e caracterização dos líquidos iônicos obtidos com polioxotungstatos monossustituídos do tipo Keggin ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$, Co^{II} e Mn^{III})	152
5.2.1. Caracterização dos compostos	153
5.2.2. Estabilidade térmica	161
5.3. Conclusões	164
5.4. Bibliografia	165

6. ESTUDOS COM LANTANOPOLIOXOTUNGSTATOS E Cr^{III}, Al^{III} E Fe^{III}	173
6.1. Introdução	175
6.2. Síntese e caracterização dos lantanopolioxometalatos preparados	176
6.2.1. Caracterização dos compostos	176
6.2.2. Estudos morfológicos	179
6.2.3. Estudos de refletância difusa e luminescência	182
6.3. Conclusões	189
6.4. Bibliografia	190
7. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	197
7.1. Preparação de compostos	199
7.1.1. Reações com o catião 1-butil-3-metilimidazólio	199
7.1.2. Reações com o catião 3-metil-1-octilimidazólio	201
7.1.3. Reações com o catião tri-hexil(tetradecil)fosfônio	203
7.1.4. Reações com lantanopolioxometalatos	204
7.2. Instrumentação e métodos	205
7.2.1. Espectroscopia de absorção de infravermelho	206
7.2.2. Espectroscopia de ultravioleta/visível	206
7.2.3. Análises térmicas	206
7.2.4. Ressonância magnética nuclear	207
7.2.5. Difração de raios-X	207
7.2.6. Medições electroquímicas	208
7.2.7. Microscopia Eletrônica de Varrimento	209
7.2.8. Espectroscopia de massa MALDI-TOF	209
7.2.9. Medições magnéticas	210
7.2.10. Medições de luminescência	210
7.2.11. Espectroscopia de emissão atômica por ICP e Análise elementar	210
7.3. Bibliografia	211

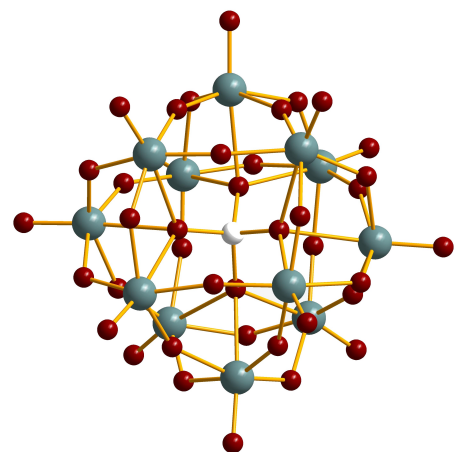
Lista de Abreviaturas

Bmim ⁺	catião 1-butil-3-metilimidazólio
CP-MAS	rotação segundo o ângulo mágico com polarização cruzada (do inglês, “ <i>Cross Polarization with Magic-Angle Spinning</i> ”)
CPE	elétrodo de pasta de carbono (do inglês “ <i>Carbon Paste Electrode</i> ”)
DSC	calorimetria diferencial de varrimento
EDS	energia dispersiva de raios-X
IL	líquido iônico
IL-CPE	elétrodo de pasta de carbono modificado com líquido iônico
IV	infravermelho
Ln	Lantanídeo
MALDI	ionização por desadsorção com laser assistida por matriz (do inglês “ <i>Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation</i> ”)
Omim ⁺	catião 1-octil-3-metilimidazólio
POM	polioxometalato
ppm	partes por milhão
PW ₁₁ Fe	[PW ₁₁ O ₃₉ Fe(H ₂ O)] ⁴⁺
SEM	microscopia electrónica de varrimento (do inglês “ <i>Scanning Electron Microscopy</i> ”)
RMN	ressonância magnética nuclear
TBA ⁺	Catião tetrabutilamónio
THTP ⁺	Catião tri-hexil(tetradecil)fosfónio
UV/vis	Espetroscopia de absorção de ultravioleta-visível
XM ₁₂	anião de Keggin α -[XM ₁₂ O ₄₀] ⁿ⁻ , X = P, Si, etc e M = W, Mo
XW ₁₁	anião lacunar [XW ₁₁ O ₃₉] ⁽ⁿ⁺⁴⁾⁻ , X = P, Si, etc
XW ₁₁ M	anião mono-substituído [XW ₁₁ M(H ₂ O)O ₃₉] ^{m-} , X = P e Si, etc e M = metais de transição

Lista de Símbolos

δ	desvio químico
	vibração de deformação angular em espectroscopia vibracional
ΔE_p	separação dos picos anódico e catódico
$\Delta \lambda$	variação entre dois comprimentos de onda
E	potencial eletroquímico
E_{pc}	potencial do pico catódico
$E_{1/2}$	potencial de meia onda
I	intensidade de corrente
I_{cap}	intensidade da corrente capacitiva
I_{pc}	intensidade do pico catódico
λ	comprimento de onda
ν	vibração de elongação
ν_{as}	vibração de elongação assimétrica
ν_s	vibração de elongação simétrica
v	velocidade de varrimento

CAPÍTULO 1 – Introdução



1.1 Polioxometalatos

A designação “polioxometalato” refere-se a um agregado molecular metal-oxigénio, normalmente aniónico, com composição e propriedades químicas diversificadas. Tal como se pode observar na Figura 1.1, estes agregados apresentam estruturas e dimensões variáveis. Os polioxometalatos (POMs) podem ter características estruturais que os fazem assemelhar-se a fragmentos de óxidos metálicos [1–7]. Usa-se a mesma designação para os compostos que incluem iões polioxometalato. Os polioxometalatos têm-se vindo a revelar como uma classe de compostos muito interessante e uma das que mais tem crescido nos últimos tempos (Figura 1.2) [6,7].

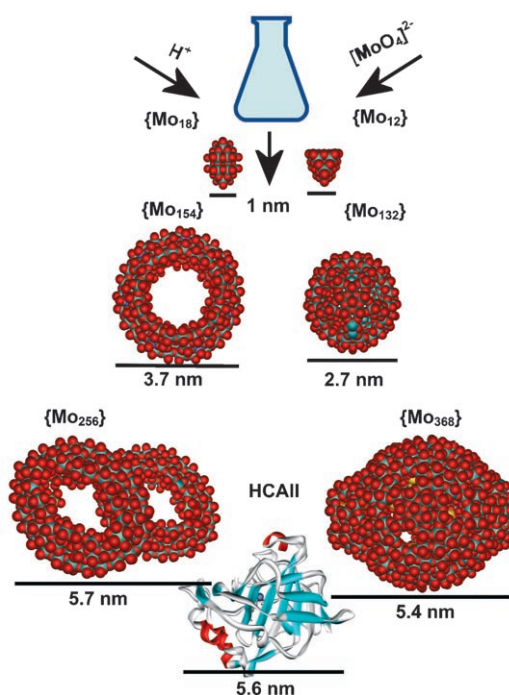


Figura 1.1. – Representação de algumas estruturas de polioxometalatos contendo molibdénio. As estruturas estão representadas à escala e vão desde as unidades de Keggin ($\{Mo_{12}\} = [PMo_{12}O_{40}]^{3-}$) e Dawson ($\{Mo_{18}\} = [P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$), até agregados contendo 256 ou 368 átomos de Mo. Apresenta-se ainda a proteína Anidrase Carbónica II humana (proteína de tamanho médio e com MW de 29.6 kD) de modo a evidenciar as dimensões macromoleculares destes agregados [8]. $\{Mo_{132}\} = [Mo_{132}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]^{42-}$, $\{Mo_{154}\} = [Mo_{154}O_{462}H_{14}(H_2O)_{70}]^{14-}$, $\{Mo_{256}\} = [Mo^{VI/V}Eu_4O_{388}H_{10}(H_2O)_{81}]_2^{20-}$, $\{Mo_{368}\} = [H_{16}Mo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]^{48-}$.

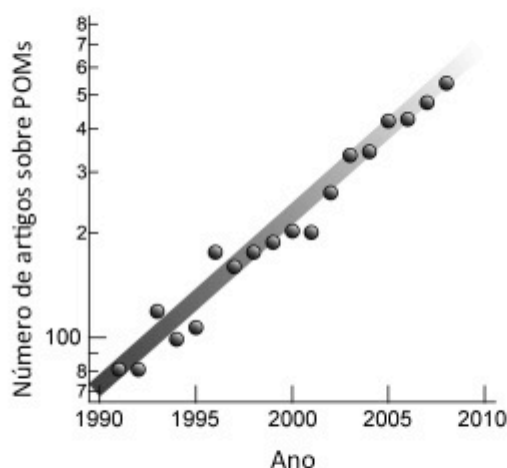


Figura 1.2. – Número de publicações relacionadas com o estudo de polioxometalato por ano. O eixo dos yy está em escala logarítmica [7].

Na constituição dos POMs encontramos metais de transição dos grupos 5 e 6 – geralmente em estados de oxidação elevados, com estrutura electrónica d^0 ou d^1 – e aniões óxido, combinados em poliedros $[MO_x]$, com cantos, arestas ou, mais raramente, faces compartilhados. Os elementos metálicos capazes de formar este tipo de agregados denominam-se *adenda* ou *átomos adenda* (Mo, W, V, Nb, Ta). Quando um ião apresenta mais do que um elemento adenda, designa-se por POM misto ou de adenda mista. Para além destes e do oxigénio, os POMs podem incluir outros elementos, metálicos ou não, designados por heteroátomos. De um modo geral, podem funcionar como átomos adenda aqueles metais que [1,3,9,10]:

- i) coordenam com 6 ou 5 átomos de oxigénio, podendo mudar de número de coordenação (por exemplo, de 4 para 6) na formação dos POMs;
- ii) têm elevados estados de oxidação positivos;
- iii) formam ligações $p\pi-d\pi$ com átomos de oxigénios não partilhados dos poliedros $[MO_x]$;
- iv) apresentam tamanho adequado para ocupar posições octaédricas de um empacotamento de iões óxido.

Embora normalmente se encontre W^{VI} , Mo^{VI} e V^V neste tipo de estruturas, assim como estes elementos em estados de oxidação menos elevados, conhecem-se também muitos POMs com Nb^V e Ta^V [1,3,9,10]. Contudo, existem diferenças substanciais entre os agregados formados pelos elementos do grupo 5 e os do grupo 6, nomeadamente um rácio carga/tamanho muito maior para os POMs do grupo 5 (Tabela 1.1) e o facto de a estabilização destes poder necessitar de pH elevado [11]. Este texto salvo indicação em contrário, irá focar-se, a partir daqui, maioritariamente nos polioxometalatos constituídos por molibdénio e tungsténio.

Tabela 1.1. – Densidade de carga de alguns polioxoniobatos e polioxotungstatos [11].

POM	Carga aniônica	Nr. de átomos	Carga/número de átomo
$[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$	8	25	0.32
$[\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$	6	38	0.16
$[\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}]^{16-}$	16	53	0.30
$[(\text{PO}_2)_2\text{PNb}_9\text{O}_{34}]^{15-}$	15	50	0.30
$[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$	2	25	0.080
$[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$	4	42	0.095
$[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$	4	53	0.16
$[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$	9	44	0.20

Sabe-se que a preparação dos aniões mais simples envolve geralmente a acidificação de uma solução que contenha os oxoaniões mononucleares (molibdato, MoO_4^{2-} ou tungstato, WO_4^{2-}). A esta solução, pode-se ainda adicionar heteroátomos na forma aniônica (p. ex., PO_4^{3-} ou SO_4^{2-}) ou catiónica (p. ex., Fe^{3+} ou Co^{2+}), agentes redutores ou oxidantes, electrólitos contendo os contracatiões, e ligandos variados. [1,4–6,8,12] Dada a diversidade de POMs conhecida, o mecanismo de formação de POMs ainda não se encontra completamente elucidado [13–15]. Numa síntese típica, a formação destes agregados inicia-se com a passagem do ambiente de coordenação do metal adenda (Mo ou W) de tetraédrico (na forma de MoO_4^{2-} ou WO_4^{2-}) para octaédrico, por abaixamento do pH da solução. Simultaneamente dá-se a oligomerização dos octaedros $[\text{MO}_6]$ através de condensação de espécies protonadas e libertação de moléculas de água, com partilha de vértices ou arestas, tal como esquematizado na Figura 1.3 [16,17]. Existe ainda a possibilidade de partilha de faces que, como já referido, se revela mais rara, por levar a que dois centros metálicos M^{VI} fiquem demasiado próximos, o que se traduziria na formação de estruturas mais instáveis [9].

Durante o processo de condensação, o controlo do pH do meio desempenha um papel fundamental, garantindo a não formação de $\text{MO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que ocorre a pH mais baixo que o necessário para a preparação de polioxometalatos.

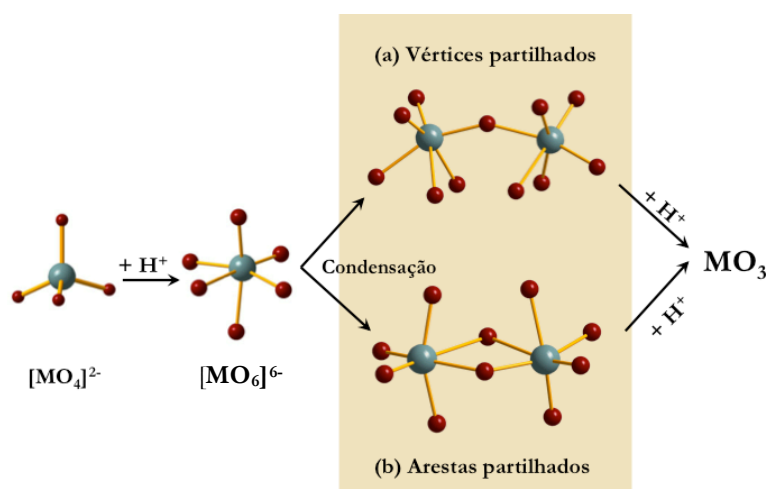


Figura 1.3. – Esquema geral de processos de condensação que conduzem à formação de polioxometalatos de Mo e W. Átomos de H não representados. (a) formação do grupo $[\text{M}_2\text{O}_{11}]^{10-}$; (b) formação do grupo $[\text{M}_2\text{O}_{10}]^{8-}$;

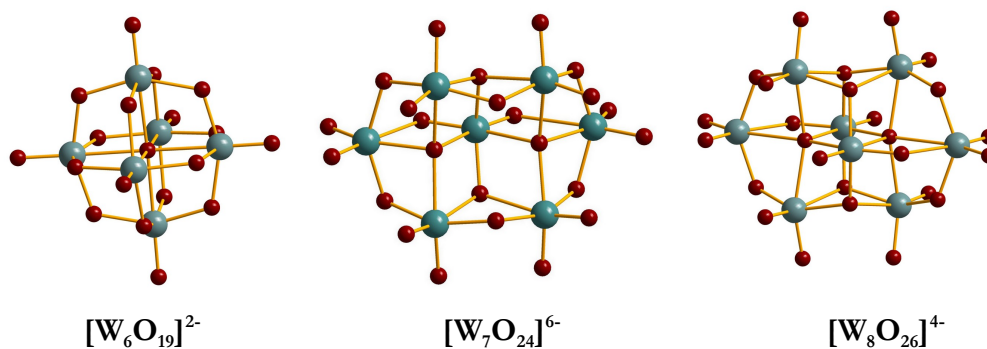
O processo de polimerização de POMs não decorre indefinidamente. A existência de polioxometalatos enquanto unidades aniônicas discretas em solução deve-se, sobretudo, à polarização dos centros metálicos periféricos para a camada exterior dos POMs. Os centros metálicos de W^{VI} e Mo^{VI} apresentam orbitais d por preencher, permitindo o estabelecimento de ligações π com átomos de oxigénio terminais. Estas ligações com os oxigénios terminais, torna-os menos susceptíveis de protonar e, por consequente, estabelecerem novas pontes com outros octaedros [9].

Tradicionalmente, pode-se classificar os POMs em isopolioxometalatos (ou isopolimetalatos) e heteropolioxometalatos (heteropolimetalatos) com base no seguinte (ignorando a possibilidade de protonação dos aniões) [1,12]:

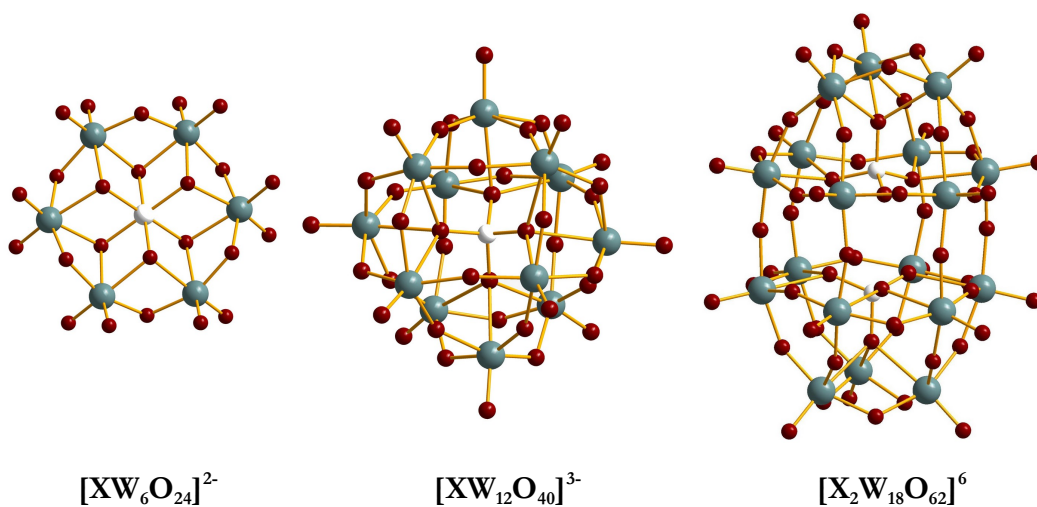
- i) Os isopolioxometalatos, de fórmula genérica $[M_mO_y]^{x-}$, contêm apenas átomos adenda e oxigénio na sua estrutura (Figura 1.4A). Exemplos de isopolioxometalatos conhecidos incluem o anião de Lindquist, $[M_6O_{19}]^{2-}$ ($M = Mo, W, Nb$), o anião $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, o paratungstato-A $[W_7O_{24}]^{6-}$ (heptatungstato) e o paratungstato-B $[W_{12}O_{42}]^{10-}$.
- ii) Os heteropolioxometalatos, de fórmula genérica $[X_nM_mO_y]^{x-}$, incluem, para além dos elementos já referidos, um ou mais heteroátomo X (ou heterogrupo XO_p) adicional, localizados em locais estruturalmente bem definidos (Figura 1.4B). A natureza de X não apresenta nenhuma restrição específica, podendo-se utilizar a maior parte dos elementos da tabela periódica como heteroátomos. O heterogrupo pode apresentar uma geometria tetraédrica, octaédrica e outras [9]. Como exemplos, podem-se citar o anião de Anderson (de fórmula $[XM_6O_{24}]^{n-}$) ($M = Mo, W$), com um heterogrupo octaédrico ou o anião de Kegglin ($[XW_{12}O_{40}]^n$), em que o heterogrupo apresenta uma geometria tetraédrica

Mais recentemente, alguns autores [2,8] sugeriram a existência de uma nova classe de polioxometalatos (designada por “polioxometalatos reduzidos de azul de molibdénio e relacionados” em tradução livre) que envolve os agregados aniônicos contendo um elevado número de átomos de molibdénio em mais do que um estado de oxidação [2,8]. Estas espécies apresentam estruturas interessantes, nomeadamente esféricas ou em forma de roda (Figura 1.4C). O estudo destes agregados ganhou ímpeto desde que Müller *et al.* apresentou a síntese e caracterização do $\{Mo_{154}\}$, de formula $[Mo_{154}(NO)_{14}O_{448}H_{14}(H_2O)_{70}]^{28-}$, em que os átomos de molibdénio se encontram em estados de oxidação +5 e +6, obtido na forma de sal de amónio por cristalização a partir de uma solução de azul de molibdénio. [18] Outros exemplos desta família incluem os aniões $[Mo_{132}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)_{72}]^{42-}$ e $[H_{16}Mo_{368}O_{1032}(H_2O)_{240}(SO_4)_{48}]^{48-}$ [6,8]. Embora se conheçam espécies de tungsténio com estruturas do mesmo tipo, como a roda $[P_8W_{48}O_{184}Fe_{16}(OH)_{28}(H_2O)_4]^{20-}$ [19,20], ainda não se isolaram POMs de valência mista que se possam enquadrar nesta classe, admitindo que os autores consideraram não só os aspectos estruturais (elevada nuclearidade, formação de estruturas cíclicas e esféricas, por exemplo) mas também o estado de oxidação dos átomos adenda para a sua proposta.

(A)



(B)



(C)

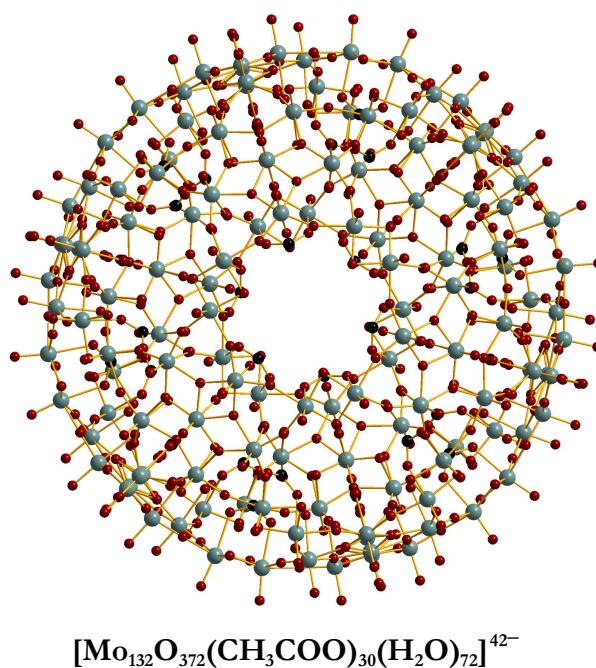


Figura 1.4. – Exemplos de alguns (A) Isopolioxometalatos; (B) Heteropolioxometalatos; (C) Agregados aniônicos de Mo-azul. Esquema de cores: Verde: Mo ou W; Vermelho: O; Branco: heteroátomo; C: carbono.

1.2 Estrutura e propriedades de alguns polioxometalatos

No presente trabalho utilizaram-se diversos POMs que se podem incluir num certo número de famílias, usualmente designadas pelo nome de um investigador relevante na caracterização de um anião representativo. Os aniões de cada família estão relacionados entre si estruturalmente, mas podem apresentar composição química muito variada. No texto que se segue referem-se as famílias relevantes para o trabalho que se descreve, nomeadamente a dos aniões de Keggin, Wells-Dawson e Lindquist.

1.2.1 O anião de Keggin e seus derivados

1.2.1.1 Os aniões $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$

Designam-se por aniões de Keggin todos os POMs de fórmula genérica $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (XM_{12}). O primeiro relato destes materiais remonta a 1826, altura em que Berzelius descreveu o precipitado amarelo resultante da adição de molibdato de amónio a um excesso de ácido fosfórico, hoje conhecido como $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot aq$. Em 1864, Marignac preparou o composto $H_4SiW_{12}O_{40} \cdot aq$ em duas formas isoméricas, que hoje em dia se conhecem como os isómeros α - e β - $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$. Desde então, vários autores propuseram estruturas para estes iões [1,3,6], até que, em 1933, Keggin apresentou a estrutura do isómero α - $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ obtida por difração de raios-X (Figura 1.5) [3,6,9]. Actualmente, conhecem-se aniões α -Keggin com uma grande variedade de heteroátomos – como por exemplo $X = B^{III}, Al^{III}, Si^{IV}, P^V, As^V, Ge^{IV}, Fe^{III}, Co^{II}, Co^{III}, Cu^I, Cu^{II}$, entre outros, para $M = Mo, W$.

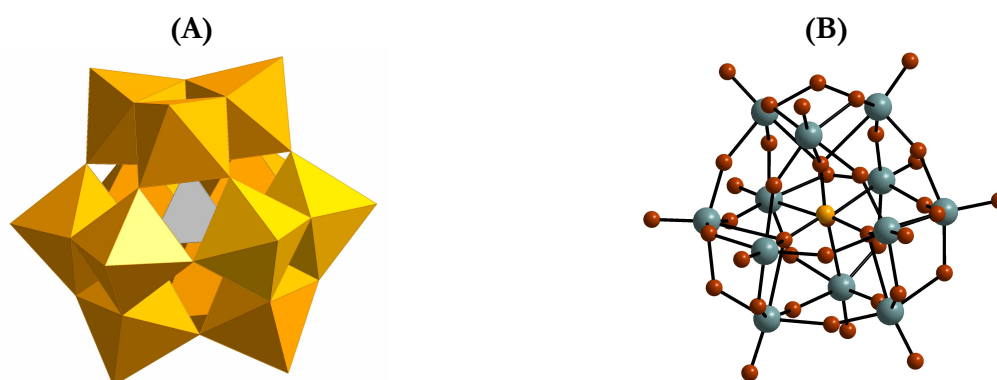


Figura 1.5. – Representação da estrutura de Keggin como (A) uma montagem de 12 octaedros $[MO_6]$ e um tetraedro $[XO_4]$ e (B) através de ligações individuais, de modo a tornar patente a geometria octaédrica distorcida à volta de cada metal.

A estrutura determinada por Keggin (isômero α) consiste, então, em doze octaedros $[MO_6]$ agrupados em torno de um tetraedro $[XO_4]$. As unidades $[MO_6]$ agregam-se, por meio de arestas partilhadas, em quatro grupos $[M_3O_{13}]$ ligados entre si por partilha de vértices. Estes grupos $[M_3O_{13}]$, de simetria C_{3v} , estão orientados em torno do tetraedro central $[XO_4]$ de tal forma que um átomo de oxigénio se liga aos três M do grupo $[M_3O_{13}]$ e ao heteroátomo central X, formando um anião de simetria T_d ideal, com todos os átomos M equivalentes entre si definindo os vértices de um cubo octaedro (Figura 1.6) [1,21,22].

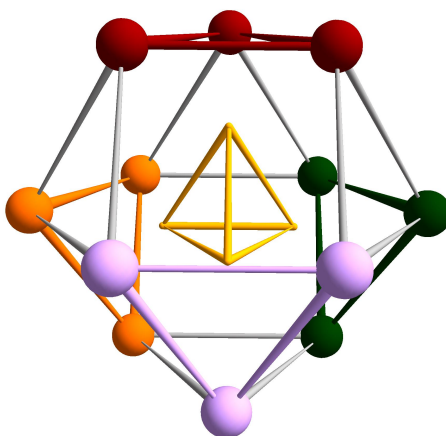


Figura 1.6. – Racionalização da estrutura de Keggin. O anião consiste em quatro grupos $[M_3O_{13}]$ independentes (a vermelho, verde, rosa e laranja) tridimensionalmente ligados entre si por átomos de oxigénio (omitidos na figura). Estes grupos estão ainda ligados a um tetraedro $[XO_4]$ (a amarelo), levando à formação de uma estrutura de simetria T_d .

Este sistema de grupos $[M_3O_{13}]$ ligados entre si em torno de um tetraedro central XO_4 , permite a ocorrência de isómeros estruturais, derivados do anião α por rotação de um ou mais grupos $[M_3O_{13}]$. Podem-se assim obter os isómeros β , γ , δ e ϵ por rotação de 60° de 1, 2, 3 ou 4 triades metálicas (Figura 1.7) [23]. Contudo, esta rotação das triades metálicas processa-se à custa da estabilidade energética do anião, uma vez que o aumento do número de octaedros partilhados por arestas leva ao aumento da repulsão Coulombica dos centros adenda [24–27]. Tal levou a uma predominância de compostos contendo o isômero α da estrutura de Keggin em comparação com os conhecidos para os restantes isómeros.

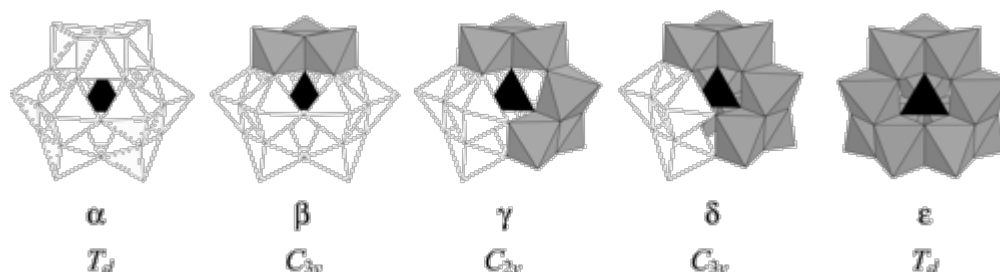


Figura 1.7. – Os cinco isómeros do anião de Keggin (α - ϵ) em representação poliédrica e com indicação do grupo de simetria de cada estrutura. O isômero α está definido como possuindo quatro grupos $[M_3O_{13}]$ em simetria tetraédrica. Através de rotações sucessivas de 60° de cada uma destas quatro unidades (octaedros a cinzento), obtêm-se os restantes isómeros [28].

Entre 1950 e 1970 identificaram-se e caracterizaram-se isômeros β de vários aniões [9], isolados na forma de ácidos ou de sais [1] ou através de estudos em solução, como o de 1972 por Souchay *et al.* [29]. No entanto, a primeira estrutura cristalina com o isômero β aparece apenas em 1975 – cerca de 40 anos após a determinação da estrutura cristalina do α -[PW₁₂O₄₀]³⁻ – quando Yamamura e Sasaki apresentaram a estrutura cristalina de β -K₄[SiW₁₂O₄₀]·9H₂O [30,31]. Actualmente conhecem-se isômeros β de dodecametalatos XM₁₂, X = P, As, Si, Ge, Al, Ga e M = Mo ou W [1,26,32–35].

A preparação do isômero γ -[SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ e a determinação da estrutura cristalina do sal de tetrabutylamónio deste ião devem-se a Tézé *et al.* [36,37]. Os isômeros δ e ϵ ainda não se obtiveram em compostos simples [38,39]. No entanto, já se encontrou o isômero ϵ em estruturas de vários compostos híbridos orgânico-inorgânicos com POMs de molibdénio reduzidos [39–42].

1.2.1.2 Estruturas lacunares do anião de Keggin

A família dos aniões de Keggin inclui, para além dos iões XM₁₂, muitos POMs que têm estruturas que se podem descrever em termos de subunidades baseadas em fragmentos lacunares do anião α -Keggin ou de um dos seus isômeros. Estes fragmentos obtêm-se por remoção de um ou mais átomos adenda da estrutura do XM₁₂. A remoção de um até três átomos adenda (associados aos átomos de oxigénio a eles ligados) da estrutura do α -XM₁₂, leva à formação de espécies mono-, di- e trilacunares, α -[XM₁₁O₃₉]ⁿ⁻, α -[XM₁₀O₃₆]ⁿ⁻ e α -[XM₉O₃₄]ⁿ⁻ (dois isômeros), respectivamente (Figura 1.8).

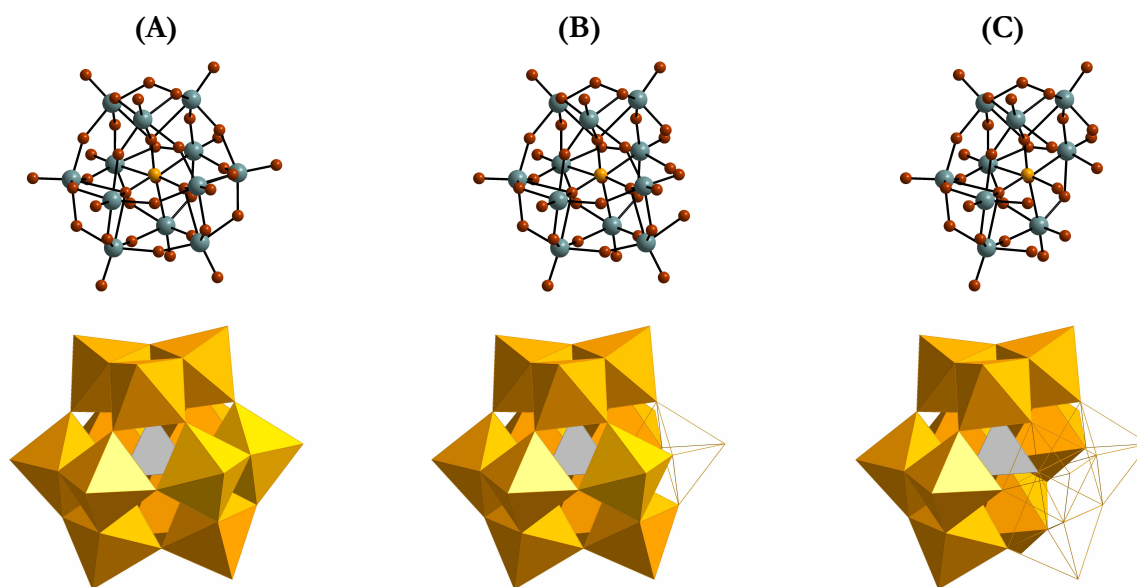


Figura 1.8. – Estruturas dos polioxometalatos do tipo Keggin. (A) α -[XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻; (B) derivado monolacunar, α -[XM₁₁O₃₉]⁽ⁿ⁺⁴⁾⁻, que se pode considerar derivado da estrutura inicial por remoção de um átomo adenda (em cima), ou de um octaedro (a transparente, em baixo); (C) o derivado trilacunar, α -[XM₉O₃₄]ⁿ⁻, obtêm-se do polianião XM₁₂ removendo três átomos adenda (três octaedros) [MO₆]

Os *polioxoaniões monolacunares*, de fórmula $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$ (XM_{11}), resultam da remoção de um grupo $[M=O]^{m+}$, de modo a se obter uma estrutura com uma lacuna com 5 átomos de oxigénio potencialmente coordenantes (Figura 1.8B). Estes POMs obtêm-se geralmente por um dos seguintes métodos:

- i) alcalinização de uma solução aquosa que contenha o anião Keggin, XM_{12} ;
- ii) acidificação de uma solução contendo o elemento X e o anião tungstato ou molibdato. Neste caso, deve-se atender ao pH da solução resultante, pois o pH adequado para a formação do anião lacunar depende do heteroátomo utilizado. Como exemplo, para os tungstatos, citam-se os valores indicados para X = P, pH=5.0-5.5 e X=Si, pH=6.0-6.7 [43].

A remoção de três átomos adenda da estrutura XM_{12} permite obter *polioxoaniões trilacunares* de fórmula $[XM_9O_{34}]^{n-}$ (XM_9), com X = P, Si ou As (Figura 1.8c). Podem-se formar dois tipos de aniões trilacunares, consoante a posição dos octaedros removidos (Figura 1.9). Quando os três octaedros removidos têm vértices partilhados, obtém-se uma estrutura, dita A, com 6 átomos de oxigénio possivelmente coordenantes; a saída de três octaedros com arestas partilhadas, dá origem a outra estrutura, dita B, com 7 átomos de oxigénio coordenantes [1]. No primeiro caso, estes átomos encontram-se ligados a átomos de W enquanto que no segundo caso um dos oxigénios do tetraedro central encontra-se igualmente disponível para coordenação (Figura 1.9). Daqui resulta uma alteração significativa dos modos de coordenação e, por consequente, das propriedades características dos derivados dos dois isómeros [44,45].

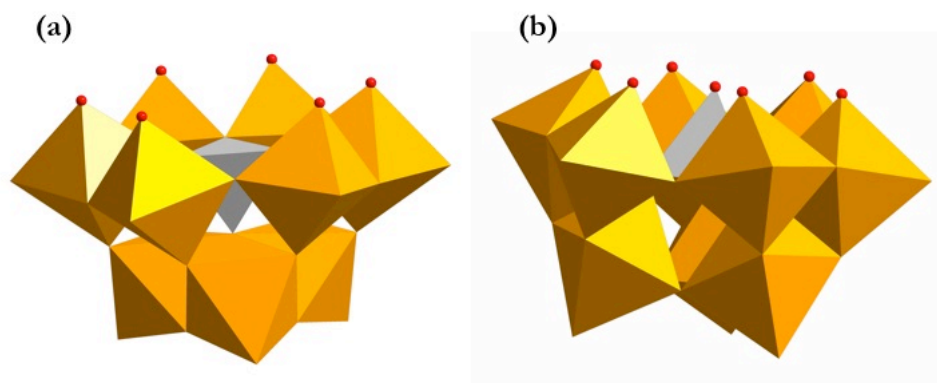


Figura 1.9. – Estrutura do anião trilacunar, α - $[XM_9O_{34}]^{n-}$, na (a) forma A, com 6 átomos de oxigénio coordenantes; (b) forma B, com 7 átomos de oxigénio coordenantes.

Pode-se observar o mesmo tipo de derivados lacunares que o apontado para a estrutura α - XW_{12} em outros isómeros conhecidos da estrutura de Keggin, aumentando a diversidade estrutural destas espécies lacunares [1]. Por exemplo, conhecem-se isómeros A- α -, B- α -, A- β - e B- β - XW_9 .

No campo dos *aniões dilacunares*, o estudo tem incidido sobretudo nos polioxoaniões γ - $[SiW_{10}O_{36}]^{8-}$, cuja síntese e caracterização se deve a Tézé *et al.* [36,37,46], e o seu análogo γ - $[GeW_{10}O_{36}]^{8-}$ [46]. As aplicações catalíticas do anião de Si deram origem a um largo número de estudos sobre este ião [47–49].

Estes derivados lacunares podem dar origem a todo um conjunto de novas estruturas devido à sua capacidade para se coordenarem com metais de transição (derivados metalo-substituídos) ou mesmo enquanto unidades de construção na preparação de polioxometalatos de maiores dimensões (como por exemplo a série de polioxometalatos Wells-Dawson).

1.2.1.3 Derivados metalo-substituídos

Os derivados lacunares do anião de Keggin facilmente formam polioxoaniões metalo-substituídos na presença de metais de transição e outros, particularmente com iões capazes de estabelecer coordenação octaédrica. Nas espécies mais simples, a coordenação ocorre de modo a restabelecer a estrutura completa do anião de Keggin [50]. Consoante a classificação do polioxoanião de partida como mono-, di- ou trilacunar, também os complexos obtidos por reação destes aniões com catiões metálicos se denominarão *mono-*, *di-* ou *trissubstituídos*.

As espécies formadas vão depender dos seguintes parâmetros [51]:

- i) tipo e concentração do polioxoanião em solução;
- ii) pH;
- iii) força iónica;
- iv) tipo e concentração do metal de transição;
- v) presença de ligandos adicionais;
- vi) presença de agentes redutores ou oxidantes;
- vii) temperatura e tipo de reação;

Para simplificar, os exemplos que se apresentam a seguir referem-se a polioxotungstatos. O caso mais simples constitui a obtenção de um polioxoanião monossubstituído por introdução de um elemento metálico na lacuna de um anião monolacunar (Figura 1.10). As espécies monolacunares apresentam-se como ligandos inorgânicos interessantes para reagirem com os metais de transição por várias razões [52]:

- i) tanto elas como os polioxoaniões metalo-substituídos mantêm-se estáveis tanto em solução como no estado sólido;
- ii) podem interagir com uma grande variedade de iões metálicos, incluindo elementos dos blocos *p*, *d* e *f*;
- iii) podem funcionar como ligandos tetra ou penta-dentados, dependendo do tamanho do ião metálico;
- iv) podem estabilizar iões de metais de transição em estados de oxidação elevados;
- v) a previsão das reações com os iões metálicos fica facilitada (possuem apenas um local de coordenação, os produtos não se degradam em solução, etc.)

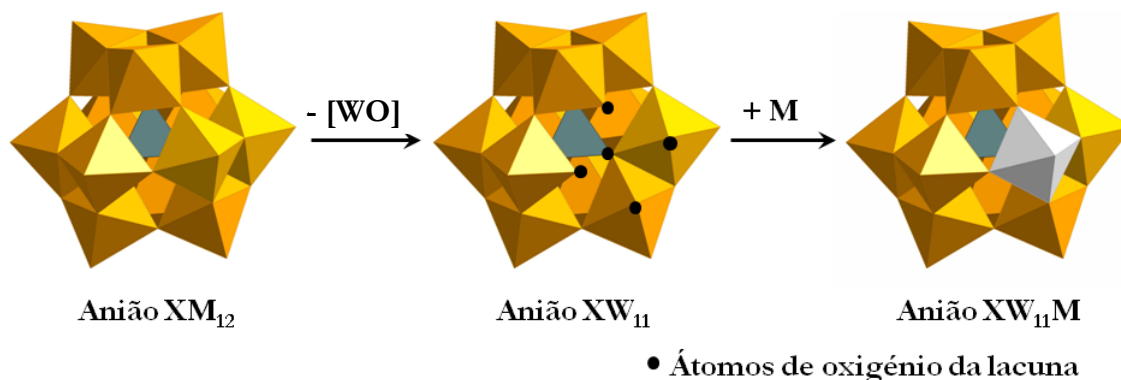


Figura 1.10. – Esquematização da preparação de uma espécie polioxoaniónica monossustituída. (A) Estrutura de Keggin $\alpha\text{-XW}_{12}$; (B) estrutura monolacunar $\alpha\text{-XW}_{11}$; (C) XW_{11}M , M = elemento metálico secundário.

Caso o catião metálico tenha uma dimensão maior do que a lacuna podem-se obter complexos de fórmula $[\text{M}(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{m-}$ (Figura 1.11A). Os exemplos mais comuns observam-se quando M = lantanídeo, $[\text{Ln}(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{m-}$ ou um actínídeo, $[\text{Ac}(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{m-}$ [53–55], embora também se tenham observado para catiões como o Zr^{4+} e Hf^{4+} [56] e até catiões K^+ [57]. Neste tipo de complexos, os polioxoaniões funcionam como um ligando tetradentado, coordenando-se ao elemento metálico numa geometria em antiprisma quadrangular (Figura 1.11B) [53–55,58]. Esta coordenação leva à existência de um ângulo de rotação de 45° entre as duas unidades aniónicas (Figura 1.11B).

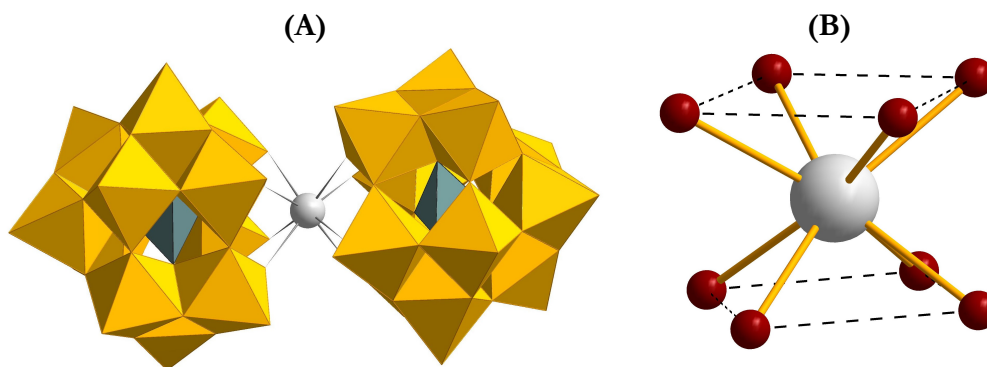


Figura 1.11. – (A) Representação poliédrica de um complexo $[\text{Ln}(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{m-}$. (Ln = lantanídeo); (B) Ilustração da coordenação do lantanídeo ao redor dos aniões $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$.

A combinação de polioxoaniões trilacunares, de fórmula $[\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$, e iões metálicos, permite obter várias espécies, de acordo com o heteroátomo X presente no heteropolianião de partida e o rácio molar POM: metal. Os aniões trissubstituídos têm a fórmula $\text{A-}\alpha,\beta\text{-}[\text{XW}_9\text{O}_{37}\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})\}_3]^{m-}$, em que M = Al^{III} , Ga^{III} , In^{III} e X = Si ou Ge; M = Co^{II} , Cu^{II} , Mn^{II} , Ni^{II} , Fe^{III} , Cr^{III} , Eu^{III} , Gd^{III} e X = Si (Figura 1.12A) [44,59,60]. Este tipo de complexos não se costumam observar quando X = P. No entanto, conhecem-se espécies com o fragmento $\alpha\text{-}[\text{PW}_9\text{Ni}_3]$ em que a tríade de átomos de níquel se insere num arranjo do tipo cubano em que há mais um átomo de Ni ou de W, conduzindo a

aniões de fórmula $[\text{H}_2\text{PW}_9\text{Ni}_4\text{O}_{34}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ and $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{PW}_{10}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{O}]^{7-}$, respetivamente [61,62].

Ao grupo $\text{A}-[\text{XW}_9\text{O}_{37}\text{M}_3]$ pode-se ainda ligar um segundo fragmento $\text{A}-\text{XW}_9$, formando assim um anião do tipo *sanduíche*. Neste caso, teremos então dois fragmentos ligados entre si por uma cintura de três metais $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Co}$ ou, mais recentemente, iões Ln e outros (Figura 1.12B) [63–66].

Quando a reação ocorre com o polioxoanião $\text{B}-\alpha-[\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{As}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Cu}, \text{Fe}$), podem formar-se polioxoaniões com uma cintura de quatro metais intercalada entre as duas unidades XW_9 (Figura 1.9C). Entre estes últimos, destacam-se os que têm fórmula geral $[\text{M}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{XW}_9\text{O}_{34})_2]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}$, etc.) [44,67–69].

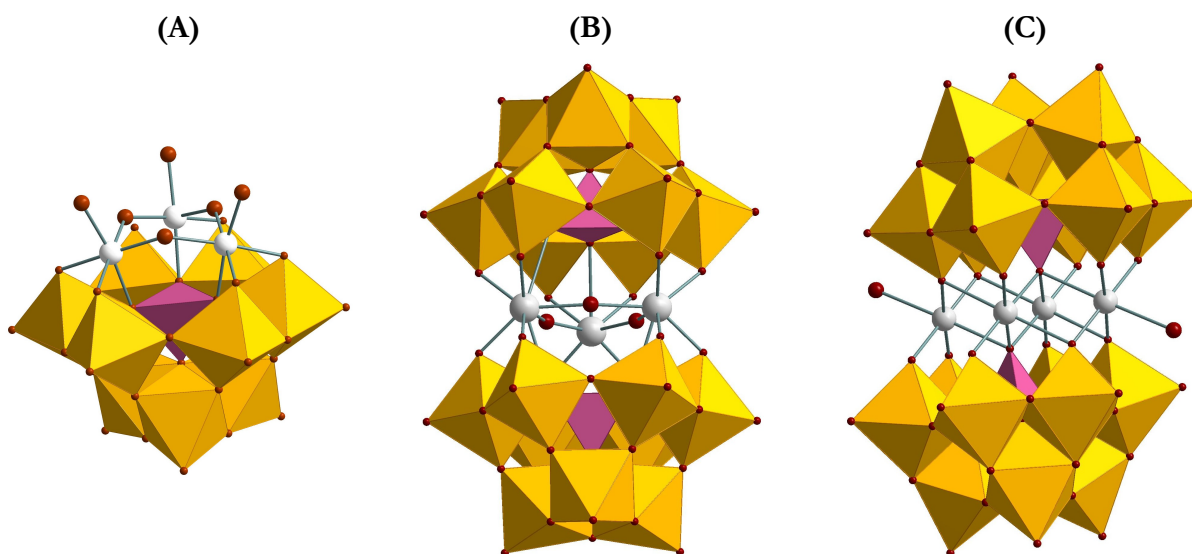


Figura 1.12. – Representação poliédrica dos principais tipos de aniões metalo-substituídos obtidos a partir de unidades $[\text{XW}_9\text{O}_{34}]^{9-}$. (A) Exemplo de um anião trissubstituído, de fórmula $[\text{A}-\alpha-(\text{SiW}_9\text{O}_{37})\text{Cr}_3(\text{OH}_2)_3]^{7-}$; (B) Exemplo de um anião sanduíche com uma cintura de três metais, $[\text{Zr}_3(\mu\text{-OH})_3(\text{A}-\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{9-}$; (C) Exemplo de um anião sanduíche com uma cintura de quatro metais, $[\text{Cu}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{B}-\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$. Esquema de cores: amarelo: W; Branco: Cr, Zr ou Cu; Vermelho: O; Rosa: Si, P ou Ge.

Os aniões dilacunares $\gamma-[\text{SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ e $\gamma-[\text{GeW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ estão na base de uma grande variedade de derivados 1,2-dimetalo-substituídos, como $[\gamma(1,2)\text{-SiW}_{10}\{\text{Fe}(\text{OH}_2)\}_2\text{O}_{38}]^{6-}$ [70], $[(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2\text{Zr}_2(\mu\text{-OH})_2]^{10-}$ [71], e muitos outros com a estrutura do anião Keggin [47,48,72,73].

Como se pode observar, cada espécie lacunar tem a sua reactividade própria e conduz a um determinado tipo de polioxoaniões, quando combinada com metais de transição ou outros metais. A resenha que aqui se apresenta apenas inclui as espécies mais simples, pois não só se conhecem complexos multi-metal dos tipos descritos, como os fragmentos aqui discutidos podem agrupar-se em espécies de maior grau de nuclearidade formando estruturas de complexidade crescente. Na continuação deste trabalho falaremos principalmente dos isómeros α , pelo que se omitirá este prefixo, excepto quando absolutamente necessário.

1.2.2 O anião de Wells-Dawson, $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$

Os aniões de Wells-Dawson, mais conhecido como anião de Dawson [1,38,74], de fórmula α - $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ ($X = \text{Si, P, S, As}$; $M = \text{Mo, W}$), parecem resultar da combinação de dois fragmentos trilacunares A - $[XM_9O_{34}]$ que partilham os seis átomos de oxigénios que circundam a lacuna. A utilização de qualquer combinação dos isómeros α e β dos fragmentos trilacunares $[XM_9O_{34}]$ permite obter vários isómeros estruturais. No entanto, dos vários isómeros possíveis, apenas se conseguiram observar três deles, o mais comum dos quais se encontra representado na Figura 1.13 [58].

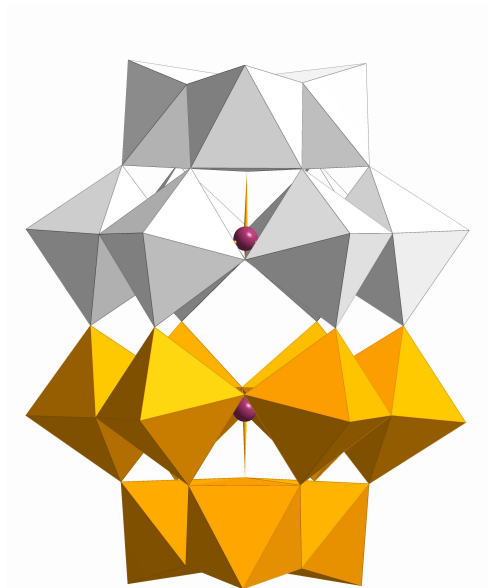


Figura 1.13. – Representação poliédrica do anião de Dawson, α - $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$. Os dois fragmentos $[PW_9O_{34}]$ que formalmente formam a estrutura, estão representados a branco e a amarelo, respectivamente; o heteroátomo, a violeta.

No centro da estrutura, observam-se dois conjuntos de seis octaedros cada, que se combinam através de vértices partilhados para formar três dioctaedros $[M_2O_{10}]$. Estes dioctaedros estão, por sua vez, ligados entre si por vértices partilhados e ligados a um dos dois aniões tetraédricos centrais $[XO_4]^{n-}$ através de ligações $X-O-M$. O quarto oxigénio do tetraedro $[XO_4]^{n-}$ encontra-se orientado para fora e liga a uma unidade $[M_3O_{13}]$, a qual vai assentar sobre ou sob a cintura central de seis octaedros, através de vértices partilhados.

A obtenção de estruturas lacunares ocorre por hidrólise controlada a pH superior a 6, por um processo idêntico ao que acontece para a estrutura de Keggin. Observa-se assim a formação de um derivado monolacunar, $[X_2M_{17}O_{61}]^{n-}$, por perda de um fragmento “ $M=O$ ”. A espécie monolacunar tem a designação de α_1 quando a lacuna se encontra numa posição equatorial e α_2 , quando a lacuna se encontra num fragmento $[M_3O_{13}]$.

A remoção de mais do que um fragmento da estrutura de Dawson leva à formação de espécies di- e trilacunares, da mesma forma que o indicado para a estrutura de Keggin. Mais uma vez, consegue-se obter um conjunto de isómeros estruturais a partir destas estruturas, isómeros esses identificados e discutidos na literatura [1,2,74,75]. A reação destas espécies com metais de transição

permite o preenchimento da lacuna, dando origem a espécies metalo-substituídas com rácios metal:POM de 1:1, 2:2 e 1:2 [38,74,76].

1.2.3 O anião de Lindquist e seus derivados

1.2.3.1 Os aniões $[M_6O_{19}]^{n-}$

Ao contrário do anião de Keggin, o anião de Lindquist (ou Lindqvist), de fórmula $[M_6O_{19}]^{2-}$ (Figura 1.14) está classificado como um isopolioxometalato, pois apresenta apenas elementos adenda e oxigénio. Lindquist descreveu a estrutura deste tipo de aniões, ao determinar, em 1952, a estrutura cristalina do composto $Na_7HNb_6O_{19} \cdot 16H_2O$ [1]. Conhecem-se actualmente aniões de Lindquist com $M = Nb, Ta, Mo$ e W [2,6]. Existem ainda variados exemplos de aniões mistos (aniões com mais do que um tipo de átomos adenda). Ainda não se conseguiu isolar o anião $[V_6O_{19}]^{8-}$, provavelmente devido ao seu elevado rácio carga/volume. No entanto, conhecem-se agregados com ligandos orgânicos ou incluindo outros metais em que se identifica a unidade $[V_6O_{19}]$ [1,77–79].

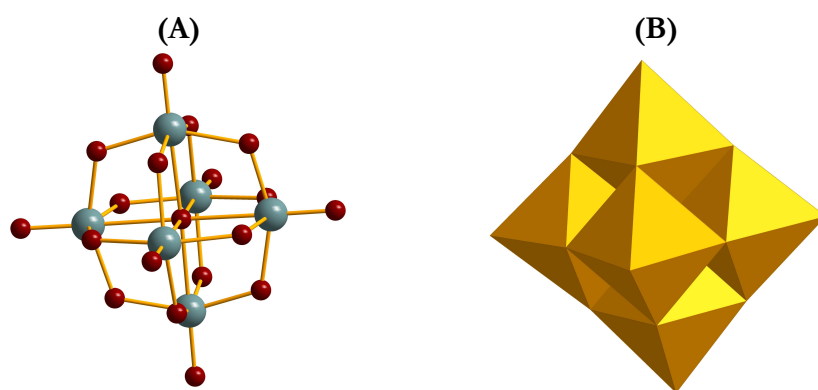


Figura 1.14. – Representação do anião de Lindquist, através de (A) ligações individuais, de modo a tornar patente a geometria octaédrica distorcida à volta de cada metal e (B) uma montagem de 6 octaedros $[MO_6]$;

Como se pode observar na Figura 1.14, o anião de Lindquist consiste num átomo central de oxigénio octaetricamente rodeado pelos átomos metálicos. Por sua vez, cada metal encontra-se rodeado por seis átomos de oxigénio: o oxigénio central, quatro oxigénios partilhados (em pontes $M-O-M$) e um oxigénio terminal, perfazendo um octaedro distorcido. Esta distorção torna-se evidente quando considerados os comprimentos das várias ligações $M-O$ (Tabela 1.2). Cada um dos oxigénios terminais ocupa um vértice de um octaedro, fazendo com que o agregado possua uma geometria octaédrica.

Tabela 1.2. – Comprimentos de ligação (em Å) para alguns aniões $[M_6O_{19}]^{n-}$ [1].

Anião	M – O _T	M – O _B	M – O _C
$[Mo_6O_{19}]^{2-}$	1.68	1.93	2.32
$[W_6O_{19}]^{2-}$	1.69	1.92	2.33
$[Ta_6O_{19}]^{8-}$	1.80	1.99	2.38
$[Nb_6O_{19}]^{8-}$	1.77	2.01	2.38

O_T – oxigénio terminal; O_B – oxigénio partilhado; O_C – oxigénio central

Porém, e apesar de estes compostos terem a mesma estrutura, eles apresentam profundas diferenças em termos de síntese e de reactividade. Em termos de síntese, enquanto os aniões $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ e $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ se obtêm em soluções aquosas e a pH elevados [80,81], os hexametalatos de Mo e W, preparam-se em meios água/solvente orgânico (acetonitrilo, ácido acético, acetona, entre outros) com proporções próximas do 1:1 [82–85]. Nas condições de preparação usadas, na ausência de meio orgânico, observa-se a formação do anião $[Mo_{36}O_{112}]^{8-}$, ao invés do hexamolibdato $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ [82,83,86], enquanto que o hexatungstato se transforma lentamente em $[W_{10}O_{32}]^{4-}$ [84,87].

Uma das particularidades destes aniões reside no facto de a sua reactividade depender do átomo adenda. Por exemplo, o hexavanadato pode ocorrer coordenado a elementos organometálicos contendo Ru^{II}, Rh^{III} ou Ir^{III}, como em $[(M^{III}Cp^*)_4(V_6O_{19})]$, M = Rh, Ir [79]. O hexaniobato facilmente se coordena a metais de transição, formando complexos como $[M(Nb_6O_{19})_2]^{12-}$, M = Mn^{IV}, Ni^{IV} [88,89], $[Co^{III}H_5(Nb_6O_{19})_2]^{8-}$ [90], trans- e cis- $[Nb_6O_{19}\{M(CO)_3\}_2]^{6-}$, M = Re^I, Mn^I [91], e outros do tipo $[Nb_6O_{19}(M_xL_y)_n]$, n = 1 ou 2, com M = Ni^{II}, Cr^{III}, Co^{III}, etc e ligandos diversos [92][93]. Por outro lado, os seus homólogos de molibdénio e tungsténio têm uma capacidade limitada para se coordenar em complexos de metais de transição [94,95].

1.2.3.2 Derivados heterometálicos

Não obstante a pouca reatividade dos aniões de Lindquist com Mo e W, conhecem-se muitos derivados heterometálicos destas espécies. Podemos dividir os derivados heterometálicos em dois grupos, que incluem, respectivamente, os iões de adenda mista e aqueles incorporando metais coordenados a outros ligandos.

Os iões de adenda mista têm a fórmula $[M'_nM_{6-n}O_{19}]^{n-}$, onde M e M' correspondem a átomos adenda. Os primeiros iões deste tipo que se conhecem tinham M = Mo ou W e M' = V ou Nb [96–99]. Em 1979, Klemperer publica a primeira estrutura de um anião de Lindquist metalo-substituído com um metal não adenda [100,101]. Para tal usou o complexo organometálico Cp_2TiCl_2 , obtendo o anião $[CpTi(Mo_5O_{18})]^{3-}$. O análogo de tungsténio aparece descrito em 1985 [100,101]. Nestes estudos, Klemperer recorreu à complexação prévia do Ti^{IV} com um ligando orgânico, de modo a aumentar a densidade de carga à superfície do anião e assim obter iões de Lindquist mais reativos [101]. Outros exemplos de derivados heterometálicos preparados por introdução de grupos $[M'-L]^{n+}$ em substituição de $[M=O]^{m+}$, incluem os iões $[(MeO)M'W_5O_{18}]^{n-}$, M' = Ti^{IV}, Nb^V e Sn^{IV} (Figura 1.15A) [102,103]. Todos estes complexos se preparam por via indirecta (a partir de precursores alcoxo dos metais envolvidos, incluindo de Mo e W) devido à baixa reactividade dos iões $[M_6O_{19}]^{n-}$, não se tendo ainda isolado o anião lacunar $[M_5O_{18}]^{n-}$ [104,105]. Até hoje, o ião $[(py)CoW_5O_{18}H]^{3-}$ permanece o único exemplo de ião de Lindquist com metais $3d^n$ [105].

Estudos com iões com um raio iónico maior que a possível lacuna existente num fragmento $[M_5O_{18}]^{n-}$ leva à formação de aniões de fórmula $[M'(M_5O_{18})_2]^{n-}$ ($M = Mo, W$), em que $M' =$ lantanídeo [1,55], Y^{III} , Am^{III} , Zr^{IV} , Th^{IV} e U^{IV} [1]. Em qualquer destes casos, o metal M' liga-se a cada isopolianião através de quatro ligações, adoptando uma geometria aproximadamente antiprismática quadrada, do mesmo modo que acontecia com os derivados do anião de Keggin $[M'(XM_{12}O_{39})_2]^{n-}$. Este arranjo leva a que os fragmentos $[W_5O_{18}]^{3-}$ apresentem um ângulo de rotação de 45° um em relação ao outro [106]. O seu interesse devido às suas propriedades de luminescência (e, posteriormente, magnéticas), levou a um investimento na resolução das estruturas cristalinas de vários complexos contendo iões lantanídeo, nomeadamente de La^{III} [107], Ce^{III} [108], Ce^{IV} [106], Pr^{III} e Nd^{III} [118], Sm^{III} [119–121], Eu^{III} [111,112], Gd^{III} [113–115], Tb^{III} [114,116], Dy^{III} [114,117] e Er^{III} [118].

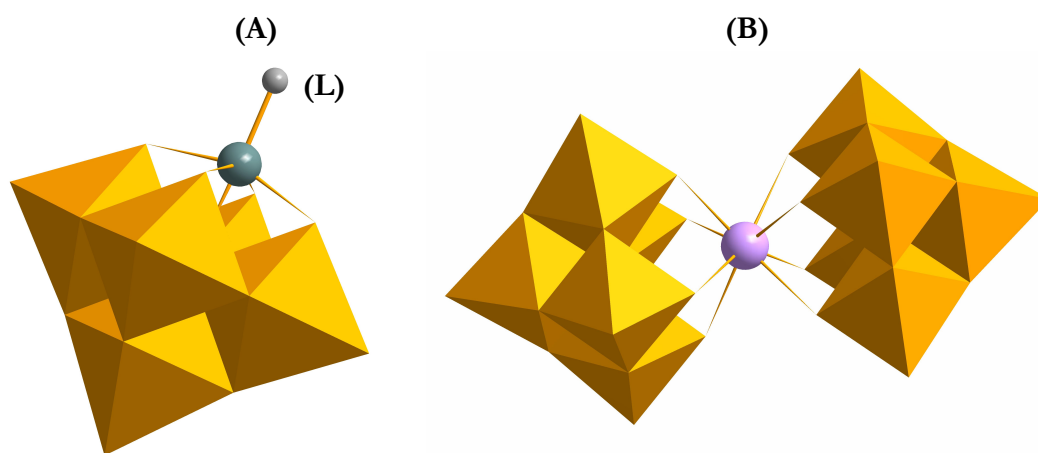


Figura 1.15 – Representação esquemática dos vários tipos de derivados monossustituídos possíveis de obter com o anião de Lindqvist. Em (a) aniões de fórmula $[M'(L)M_5O_{18}]^{n-}$, em que L = ligando orgânico; em (b), complexos de fórmula $[M'(M_5O_{18})_2]^{n-}$.

Existe ainda a hipótese de dois fragmentos $[M'W_5O_{18}]^{n-}$ se ligarem entre si formando aniões de fórmula $[M'_2W_{10}O_{36}]^{n-}$, $M' = Pd^{II}$ [109], Pt^{II} [110] e Co^{II} [105]. A resolução das estruturas cristalinas destes complexos veio revelar duas arquitecturas diferentes. No complexo de Co^{II} [105], o heteroátomo encontra-se dentro da lacuna octaédrica do fragmento $[W_5O_{18}]^{6-}$, tal como observado para outros aniões do tipo $[LM'W_5O_{18}]^{n-}$. As duas unidades $[Co^{II}W_5O_{18}]^{4-}$ estão orientadas uma para a outra e ligam-se entre si através dos seus respectivos átomos de Co^{II} e de modo a que cada átomo de Co^{II} esteja ligado a um oxigénio da outra unidade $[Co^{II}W_5O_{18}]^{4-}$ (Figura 1.16A). Quando $M' = Pd^{II}$, Pt^{II} , [109,110] cada metal vai-se coordenar numa geometria planar quadrada a dois ligandos $[W_5O_{18}]^{6-}$, através de dois átomos de oxigénios de cada um e de modo a que as lacunas dos aniões de Lindqvist fiquem orientadas uma para a outra. Os heterometais ficam, assim, no exterior dos fragmentos $[W_5O_{18}]^{6-}$, ao invés de ocupar a lacuna octaédrica, tal como nos casos anteriores (Figura 1.16B).

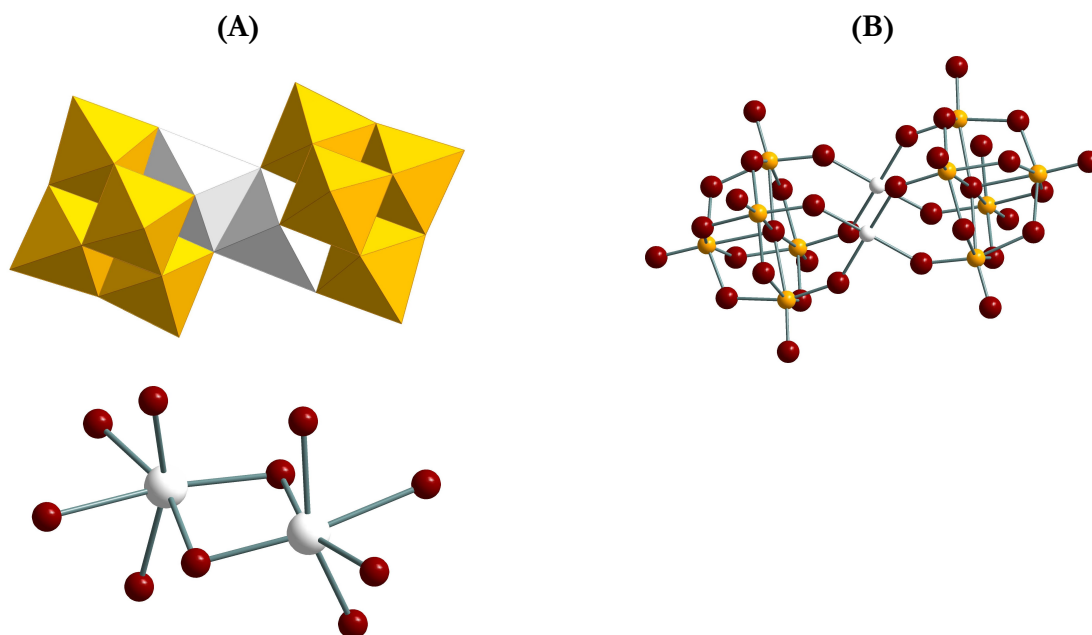


Figura 1.16. – Polioxoaniões (A) $[\text{Co}_2\text{W}_{10}\text{O}_{36}]^{6-}$ e (B) $[\text{Pt}_2\text{W}_{10}\text{O}_{36}]^{6-}$. Em cima: representação dos polioxoaniões; em baixo: geometria de coordenação do heterometal. Esquema de cores: Amarelo: W, Vermelho: O; Branco: Co ou Pt.

1.3 Propriedades e Funcionalidades: a caminho dos materiais

Em 1991, Pope e Müller escreviam num artigo de revisão que os os POMs formam uma classe de compostos sem paralelo, em termos de versatilidade estrutural molecular e electrónica, reatividade e relevância para áreas como a química analítica, a catálise, a biologia, a medicina, a ciência de materiais, entre outras [2]. Mais de vinte anos depois, essa afirmação continua por contestar [119]. Na base desta grande versatilidade, está a capacidade de estes aniões poderem aceitar electrões ou energia e emití-los com poucas ou nenhuma mudança estruturais. Esta propriedade torna este tipo de agregados interessantes para aplicações em áreas tão diversas como aplicações ópticas, química analítica, ou a medicina [4,119]. Para além disso, as suas características como ácidos fortes de Brønsted, bem como uma elevada estabilidade térmica tornam-os excelentes candidatos para catálise ácida e oxidativa [4,119].

Nesta secção vão-se abordar algumas das propriedades de polioxometalatos com interesse para o trabalho desenvolvido no âmbito desta tese.

1.3.1 Propriedades Redox

A capacidade de configurar ou ajustar as propriedades redox assume uma importância bastante grande na química dos polioxometalatos, constituindo uma das mais importantes motivações no desenvolvimento de novos sistemas funcionais contendo este tipo de aniões. Muitos POMs podem sofrer um conjunto de reduções reversíveis sem alterações significativas na sua estrutura. Estão

neste caso todos os polioxoaniões de tipo I na classificação de Pope (todos aqueles que possuem apenas um oxigénio terminal nos octaedros $[MO_6]$, pois os electrões recebidos entram numa orbital não ligante). [1,120]

No que diz respeito às propriedades redox do anião de Keggin, tanto da estrutura completa como dos seus derivados lacunares e os aniões mono-substituídos encontram-se bem caracterizados em solução aquosa [120–124]. Do mesmo modo, tanto anião de Keggin como os seus derivados lacunares encontram-se bem caracterizados em solventes orgânicos [122,123,125–131].

Regra geral, o anião de Keggin consegue aceitar até quatro electrões sem ver a sua estrutura significativamente alterada [120], formando polioxoanios reduzidos que se caracterizam pela sua cor azul (constituídos por elementos M^{VI} e M^V , $M = Mo, W$). A introdução de seis ou mais electrões leva à formação de espécies castanhas, que apresentam características estruturais e electroquímicas diferentes dos polioxoaniões não reduzidos e das espécies azuis, devido à existência de grupos $[W^{IV}_3O_{13}]$ [1,2]. Aliás, a introdução de um ou mais electrões em polioxometalatos, ao fazer com que estes aniões absorvam radiação visível, levou à sua aplicação como agentes de contraste em vários domínios, incluindo o diagnóstico médico e a química analítica [132].

Vários estudos mostram que o pH tem uma grande influência na redução destes polianiões, tendo-se também observado uma relação linear entre a variação dos potenciais de redução e o pH da solução, devido à protonação das espécies reduzidas [38,120]. Os declives das rectas obtidas a partir do desvio dos potenciais de redução em função do pH vão variar de acordo com o número de prótons e de electrões trocados no processo, sendo que quanto mais baixo o pH, mais electrões se podem transferir para a estrutura polioxoaniónica.

A incorporação de metais de transição nas estruturas aniónicas leva ao aparecimento de uma zona na superfície do POM com uma carga negativa maior. Pensa-se que esta zona produz um efeito de repulsão em relação aos electrões, o que leva a uma maior dificuldade dos átomos adenda de se reduzirem, quando comparados com a estrutura completa ou os derivados lacunares [133]. Para além disto, a incorporação do metal de transição numa estrutura polioxoaniónica faz com que o próprio potencial de redução formal do metal de transição sofra alterações, alterações essas devidas a factores como a natureza dos ligandos, a natureza do heteroátomo, X, do polianião e a carga do polioxoanião [134].

Esta propriedade estende-se aos materiais com estes POMs.

Os seus potenciais de redução variáveis fazem destes aniões óptimos candidatos a elementos de preparação de estruturas mais complexas e catalizadores.

1.3.2 Luminescência

A palavra “luminescência” apareceu pela primeira vez em 1888, quando o físico alemão Eilhardt Wiedemann a utilizou para caracterizar a emissão de luz não condicionada por um aumento da temperatura [135].

A excitação de um polioxometalato a 270 nm – correspondente à banda de transferência de carga $O \rightarrow M$ ($M = Mo, W$) – origina uma fraca emissão de radiação, quando existente, à temperatura ambiente. Geralmente, estes polioxometalatos emitem apenas a temperaturas extremamente baixas, entre os 4 e os 77 K [136,137], ou então com incidência de radiação de raios-

X [138]. Porém, na presença de um centro luminescente apropriado, estes polioxoaniões podem originar propriedades luminescentes bastante interessantes.

De um modo geral, a preparação e estudo de materiais com propriedades luminescentes têm-se centrado em compostos que combinem iões lantanídeos com polioxoaniões [55,139–142]. A utilização de catiões lantanídeos, Ln^{3+} , e que compreende todos os elementos entre o La ($Z = 57$) e o Lu ($Z = 71$), na preparação de materiais luminescentes apresenta-se bastante atrativa devido a um conjunto de características que estes catiões apresentam, nomeadamente [17,143]:

- i) as suas propriedades de ácido duro, tal como indicadas pela sua preferência por ligandos contendo oxigénio;
- ii) o preenchimento gradual das orbitais $4f$. Ainda que este preenchimento não ocorra de forma regular, com elementos como o La, Ce, Gd e o Eu a exibirem uma configuração electrónica $4f^{n-1}5d^16s^2$ e $n = 1, 2, 8$ e 15 , ao passo que os restantes elementos apresentam uma configuração $4f^n6s^2$;
- iii) a blindagem das orbitais $4f$ pelas orbitais completamente preenchidas $5s^2$ e $5d^6$, o que leva a que o campo ligando não interfira nas propriedades químicas dos complexos com lantanídeos, o que se traduz em espectros com bandas estreitas e bem definidas;
- iv) a formação de iões trivalentes, o que leva a que qualquer emissão se deva à ocorrência de transições electrónicas no interior da camada f , ou transições $f-f$;
- v) a emissão destes iões abranger uma área do espectro eletromagnético compreendida entre o ultravioleta (como, por exemplo o Gd^{III}) e o infravermelho próximo (Yb^{III} , Nd^{III} e Er^{III}), passando pela zona do visível (Eu^{III} , Tb^{III} e Tm^{III});
- vi) os elevados tempos de vida dos estados excitados, consequência da fraca interação entre estes estados e o ambiente à volta destes catiões.

Porém, o facto de que as transições electrónicas dos iões Ln^{3+} ocorrerem entre estados fundamentais e estados excitados com a mesma configuração $4f^N$ (e que estão proibidas pela regra de Laporte) faz com que estes catiões não absorvam radiação de uma forma eficaz. Os coeficientes de absorção molar (ϵ) apresentam valores normalmente baixos ($< 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), o que indica que a excitação direta nos níveis $4f$ leva a que estes catiões consigam absorver apenas uma pequena parte da radiação incidente, o que se traduz numa emissão fraca. No entanto, a ligação a ligandos capazes de absorver energia e transmiti-la ao centro luminescente permite melhorar os níveis de absorção de radiação.

A transferência de energia de POMs para átomos de lantanídeos incorporados na estrutura do polioxoanião (como por exemplo o Eu^{III} , Tb^{III} , Gd^{III}) encontra-se hoje bem estabelecida [55,139–142]. No caso concreto dos lantanopolioxometalatos, observam-se, para além dos processos de transferência de carga ligando-metal devidas a transições $\text{O} \rightarrow \text{M}$ acima referidos, transferências de carga $\text{O} \rightarrow \text{Ln}$. A maior ou menor sobreposição dos níveis energéticos do M (Mo ou W) e do catião Ln^{3+} utilizado leva a que o processo de emissão de radiação possa ocorrer durante mais ou menos tempo, pois pode levar a processos de decaimento energéticos alternativos. Como exemplo, o anião $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ apresenta uma emissão radiativa com um tempo de vida elevado, ao passo que outros complexos $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ apresentam um baixo rendimento, devido a transferências de carga não radiativas $\text{Ln}^{4+}-\text{W}^{5+}$ (para $\text{Ln} = \text{Pr}^{\text{III}}$ e Tb^{III}) ou mesmo uma emissão radiativa verde devida à

presença do ligando, $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$ (para $\text{Ln} = \text{Gd}^{\text{III}}$) e idêntica à observada para a emissão do tungstato em compostos como o MgWO_4 ou o CdWO_4 [141].

O anião $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ apresenta propriedades luminescentes tão interessantes [111] que, hoje em dia, se considera um dos compostos modelos no estudo de materiais luminescentes contendo íons lantanídeos [141], conhecendo-se actualmente vários materiais incluindo aquele anião como, por exemplo, argilas aniónicas [144], filmes de Langmuir-Blodgett [145–147], filmes finos de polímeros naturais [148] e nanopartículas [149–151].

Não obstante a utilização maioritária de aniões do tipo $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})]^{9-}$ no desenvolvimento de materiais fotoluminescentes, conhecem-se também preparações de materiais contendo lantanopolioxometalatos derivados da estrutura de Keggin. Assim, conhecem-se, entre outros, compostos obtidos por combinação de um surfactante com aniões do tipo $[\text{Ln}(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{Ln} = \text{Eu}^{\text{III}}$ e $\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{B}$; $\text{Ln} = \text{Tb}^{\text{III}}$ e $\text{X} = \text{Si}$) [55]; filmes de Lanmuir-Blochett com aniões do tipo $[\text{Ln}(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{Si}, \text{Ge}$) ou Camada-sobre-camada obtidos com os aniões $[\text{Eu}(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})]^{6-}$ ($\text{X} = \text{P}$ e $n = 4$; $\text{X} = \text{B}$ e $n = 6$) e $[\text{Eu}(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Si}$ e $n = 13$; $\text{X} = \text{B}$ e $n = 15$) [55]; argilas aniónicas com os aniões $[\text{Eu}(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})]^{n-}$ ($\text{X} = \text{P}$ e $n = 4$; $\text{X} = \text{B}$ e $n = 6$) e $[\text{Eu}(\text{XW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ [55,144] ou nanopartículas contendo o anião $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$.

1.3.3 Propriedades Magnéticas

Enquanto agregados de íons metálicos d^f , os polioxometalatos não apresentam muito interesse do ponto de vista magnético. No entanto, a sua capacidade para formar espécies reduzidas, bem como a sua facilidade em acomodar íons magnéticos ou grupos de íons magnéticos, sugerem que estes aniões possuem um grande potencial para a pesquisa de novos materiais magnéticos [20,38,152–154].

No caso mais simples, e de acordo com o que se disse em 1.2.1.3, podemos considerar os polioxometalatos como ligandos capazes de encapsular íons ou pequenos agregados de íons metálicos magnéticos com uma grande variedade de spins e apresentando interações ferromagnéticas ou antiferromagnéticas. Como exemplos, podemos citar os compostos $[\text{Er}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ [118,155]; $[\text{Cu}_4(\text{GeW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ [156].

Este tipo de estratégia, permite a colocação dos centros magnéticos em locais geométricos específicos das estruturas, o que leva à origem de entidades magnéticas contendo um único centro magnético ou vários centros magnéticos ligados por pontes oxo. Hoje em dia conhecem-se inúmeros tipos de polioxoaniões deste tipo, com polioxoaniões lacunares – essencialmente tungstatos, mas também alguns molibdatos – a encapsular uma grande variedade de íons magnéticos metálicos $3d$ ou $4f$ [7,12,118,152,153]. Em particular, os polioxometalatos do tipo sanduíche, em que um conjunto de íons metálicos se encontra rodeado de ligandos polioxoaniónicos, têm encontrado bastante aceitação por parte dos investigadores, pois permitem introduzir facilmente espécies magnéticas no polioxoanião. Apesar de mais de duas décadas de investigação, o desenvolvimento deste tipo de compostos ainda continua a ter o seu interesse, já que uma pequena variação do método de síntese ou das espécies envolvidas permite criar materiais com propriedades magnéticas diferentes, com dímeros, trímeros tetrameros ou mesmo agregados magnéticos com mais elementos encapsulados por polioxometalatos [51,62,153].

Para além disto, podem-se preparar espécies de valência mista por introdução de um número variável de electrões. Nestas espécies reduzidas, os electrões introduzidos encontram-se deslocalizados sobre um grande número de centros da estrutura polioxoaniónica [1,3,157]. A introdução, nestas espécies de centros paramagnéticos, pode dar origem a todo um conjunto de agregados onde os momentos magnéticos localizados possam co-existir e interagir com os electrões deslocalizados [3,157]. Como exemplos, pode-se citar os polioxovanadatos. O agregado $[V_{18}O_{48}]^{n-}$ pode formar toda uma família de compostos, desde o membro com todos os 18 electrões localizados ($n = 12$) até ao anião de valência mista com 10 electrões deslocalizados ($n = 4$) [158]. De acordo com Müller *et al.*, à medida que a população electrónica baixa, observa-se um aumento da interação antiferromagnética

Mais recentemente, a investigação em materiais magnéticos com polioxometalatos tem-se orientado para a preparação de magnetos unimoleculares, materiais cujo comportamento magnético se caracteriza por um relaxamento lento da magnetização a temperaturas baixas, o que origina efeitos de memória magnética, bem como efeitos de túnel quântico [153]. Actualmente, conhecem-se alguns sistemas com agregados de metais de transição de Mn^{II}/Mn^{III} com polioxoaniões $[XW_9O_{34}]^{10-}$ ($X = Si, Ge$) [159], de Fe^{III} com o anião $[FeW_9O_{34}]^{11-}$ [160] ou de Co^{II} com polioxoaniões $[PW_9O_{34}]^{9-}$ [161,162]. Mais ou menos pela mesma altura, apareceram na literatura um conjunto de estudos sobre as propriedades magnéticas dos lantanopolioxometalatos [118,155]. Nestes estudos, Coronado *et al.* apresentaram primeiro as propriedades magnéticas do anião $[Er(W_5O_{18})_2]^{9-}$, estendendo-os mais tarde à família de compostos $[Ln(W_5O_{18})_2]^{9-}$ e $[Ln(\beta\text{-SiW}_{11}O_{39})_2]^{13-}$ ($Ln^{III} = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, \text{ and } Yb$).

1.4 A Tese

A influência dos contra-catiões na química dos polioxometalatos tem assumido uma importância cada vez maior, existindo hoje em dia clara evidência da sua importância em parâmetros como [163]:

- o processo de formação de espécies polioxoaniónicas;
- a cristalização seletiva de determinadas espécies do meio reacional
- a funcionalização das propriedades dos polioxoaniões
- a preparação de materiais avançados (filmes, líquidos iónicos, etc.).

Em particular, a utilização de contra-catiões orgânicos tem tido em conta a preparação de novos sistemas orgânico/inorgânico onde se possam aliar, de um modo sinérgico, as propriedades dos polioxometalatos e das entidades orgânicas adicionadas [164]. Nas últimas décadas têm-se observado o desenvolvimento de inúmeros sistemas híbridos por combinação de POMs com os mais variados tipos de moléculas orgânicas. Olhando apenas para os aniões de Keggin, conhecem-se híbridos orgânico/inorgânicos com entidades como, por exemplo, porfirinas catiónicas [165,166], hidrocarbonetos derivatizados [167–169], aminoácidos [170], surfactantes [171], piridinas [172] ou polímeros condutores catiónicos [120,173,174]. Os materiais resultantes da combinação destas ou outras entidades orgânicas com polioxoaniões apresentaram propriedades que os tornam

interessantes para aplicações em catálise, química analítica, medicina, ciência de materiais, entre outros [44,175–177].

Por outro lado, a utilização de cátions inorgânicos em processos reacionais envolvendo polioxometalatos, tem levado ao desenvolvimento de novas arquiteturas cristalinas e ao aparecimento de materiais com propriedades magnéticas e luminescentes interessantes [178–184].

O trabalho apresentado nesta tese encontra-se dividido em duas partes. Na primeira, aborda-se a combinação de polioxometalatos do tipo Keggin de fórmula $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$ e Mn^{III} e $n = 4$; $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ e $n = 5$) com os cátions orgânicos 1-butil-3-metilimidazólio (Bmim^+), 3-metil-1-octilimidazólio (Omim^+) e trihexil(tetradecil)fosfônio (THTP^+), usualmente conotados com líquidos iônicos, ao passo que numa segunda parte, a atenção se foca nos polioxoaniões $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$) e na sua combinação com metais de transição como o Fe^{III} , o Al^{III} e o Cr^{III} .

Estes últimos anos têm assistido a um interesse crescente na preparação de híbridos contendo cátions derivados de líquidos iônicos e polioxometalatos e as suas potenciais aplicações em catálise, nomeadamente catálise heterogênea [185]. No entanto, a investigação destes sistemas tem-se direcionado predominantemente para combinações entre o cátion Bmim^+ e os polioxoaniões do tipo $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{P}$ e $n = 3$; $\text{X} = \text{Si}$ e $n = 4$), conhecendo-se muito poucos sistemas que utilizem outros polioxoaniões ou cátions [138,186–192]. No entanto, a utilização de polioxoaniões metalo-substituídos em catálise encontra-se já bem estabelecida [10,193,194], pelo que a preparação de sistemas contendo este tipo de heteropolianiões se pode revelar proveitosa. Por outro lado, o desenvolvimento de líquidos iônicos contendo polioxometalatos pode abrir novas oportunidades para a utilização destes compostos. Actualmente, conhecem-se poucos líquidos iônicos que contenham POMs [138,186,188–192] e a grande maioria destes sistemas contém como contra-íon o cátion THTP^+ [138,189–191], ao passo que os sistemas que se encontram referenciados na literatura com o cátion Bmim^+ apresentam pontos de fusão superiores a 100 °C e portanto, não se podem considerar como líquidos iônicos [195,196].

Assim, os sistemas estudados tiveram como objetivo a preparação de novos líquidos iônicos contendo polioxoaniões metalo-substituídos, com vista a uma eventual aplicação em sistemas catalíticos.

Já a combinação de polioxoaniões do tipo $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$) com metais de transição como o Fe^{III} , o Al^{III} e o Cr^{III} , visa estender a pesquisa em sistemas heterometálicos POM-3d-4f a outros aniões que não os aniões de Keggin [178–184], Dawson [197–200]. A escolha de aniões $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ deve-se às suas conhecidas propriedades magnéticas [118,153,155], luminescentes [141] e em catálise [140,201].

Em ambos os casos, o trabalho apresentado nesta tese visa a síntese de novos e interessantes materiais onde as propriedades intrínsecas dos aniões escolhidos se mantenham e possam tornar objeto de exploração em sistemas multifuncionais, bem como investigar as funcionalidades acrescidas pela introdução de contra-cátions específicos no desenvolvimento de novos materiais.

1.5 Bibliografia

- [1] M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [2] M.T. Pope, A. Müller, Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines, *Angew. Chem., Int. Ed.* 30 (1991) 34–48.
- [3] M.T. Pope, A. Müller, eds., *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994.
- [4] C.L. Hill, *Chem. Rev.*, *Chem. Rev.* 98 (1998) 1 (número especial).
- [5] T. Yamase, M.T. Pope, eds., *Polyoxometalate Chemistry for Nano-Composite Design*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- [6] P. Gouzerh, M. Che, From Scheele and Berzelius to Müller: Polyoxometalates (POMs) revisited and the “missing link” between the bottom up and top down approaches, *Actual. Chim.* 298 (2006) 9–22.
- [7] D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, Polyoxometalates: building blocks for functional nanoscale systems., *Angew. Chem., Int. Ed.* 49 (2010) 1736–1758.
- [8] D.-L. Long, L. Cronin, Towards polyoxometalate-integrated nanosystems, *Chem. - Eur. J.* 12 (2006) 3698 – 3706.
- [9] L.C.W. Baker, D.C. Glick, Present general status of understanding of heteropoly electrolytes and a tracing of some major highlights in the history of their elucidation., *Chem. Rev.* 98 (1998) 3–50.
- [10] C.L. Hill, C.M. Prosser-McCartha, Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters, *Coord. Chem. Rev.*, *Chem. Rev.* 143 (1995) 407–455.
- [11] M. Nyman, Polyoxoniobate chemistry in the 21st century., *Dalt. Trans.* 40 (2011) 8049–8058.
- [12] D.-L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: from self assembly to designer materials and devices, *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007) 105–121.
- [13] L. Vilà-Nadal, A. Rodríguez-Forteza, L.-K. Yan, E.F. Wilson, L. Cronin, J.M. Poblet, Nucleation mechanisms of molecular oxides: a study of the assembly-dissassembly of $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ by theory and mass spectrometry., *Angew. Chem., Int. Ed.* 48 (2009) 5452–5456.
- [14] L. Vilà-Nadal, E.F. Wilson, H.N. Miras, A. Rodríguez-Forteza, L. Cronin, J.M. Poblet, Combined theoretical and mass spectrometry study of the formation-fragmentation of small polyoxomolybdates, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 7811–7819.
- [15] X. López, P. Miró, J.J. Carbó, A. Rodríguez-Forteza, C. Bo, J.M. Poblet, Current trends in the computational modelling of polyoxometalates, *Theor. Chem. Acc.* 128 (2010) 393–404.

- [16] V.W. Day, M.F. Friedrich, W.G. Klemperer, W. Shum, Synthesis and characterization of the dimolybdate ion, $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 6146–6148.
- [17] F.A. Cotton, C.A. Murillo, M. Bochmann, R.N. Grimes, Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition, Wiley-Interscience, 1999.
- [18] A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bogge, F. Peters, W. Plass, et al., $[\text{Mo}_{154}(\text{NO})_{14}\text{O}_{420}(\text{OH})_{28}(\text{H}_2\text{O})_{70}]^{(25\pm 5)-}$: a water-soluble big wheel with more than 700 atoms and a relative molecular mass of about 24000, Angew. Chem., Int. Ed. 4 (1995) 2122–2124.
- [19] S.S. Mal, M.H. Dickman, U. Kortz, A.M. Todea, A. Merca, H. Bögge, et al., Nucleation process in the cavity of a 48-tungstophosphate wheel, Chem. - Eur. J. 14 (2008) 1186–1195.
- [20] U. Kortz, A. Müller, J. van Slageren, J. Schnack, N.S. Dalal, M. Dresselc, Polyoxometalates: fascinating structures, unique magnetic properties, Coord. Chem. Rev. 253 (2009) 2315–2327.
- [21] J.F. Keggin, The structure and formula of 12-phosphotungstic acid, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 144 (1934) 75–100.
- [22] A.J. Bridgeman, Density functional study of the vibrational frequencies of α -Keggin heteropolyanions, Chem. Phys. 287 (2003) 55–69.
- [23] L.C.W. Baker, J.S. Figgis, New fundamental type of inorganic complex: hybrid between heteropoly and conventional coordination complexes. Possibilities for geometrical isomerisms in 11-, 12-, 17-, and 18-heteropoly derivatives, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 3794 – 3797.
- [24] M.T. Pope, Structural isomers of 1:12 and 2:18 heteropoly anions. Novel and unexpected chirality, Inorg. Chem. 15 (1976) 2008 – 2010.
- [25] A. Tézé, G. Hervé, Relationship between structures and properties of undecatungstosilicate isomers and of some derived compounds, J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 2151 – 2154.
- [26] X. López, J.M. Maestre, C. Bo, J.M. Poblet, Electronic properties of polyoxometalates: a DFT study of α/β - $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$ relative stability (M = W, Mo and X a main group element), J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 9571–9576.
- [27] F.-Q. Zhang, H.-S. Wu, D.-B. Cao, X.-M. Zhang, Y.-W. Li, H. Jiao, Insight into the structure and intrinsic stability of the Keggin and Wells-Dawson neutral cages, J. Mol. Struct. Theochem. 755 (2005) 119–126.
- [28] X. Lo, J.M. Poblet, DFT study on the five Isomers of $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$: relative stabilization upon reduction, Inorg. Chem. 43 (2004) 6863–6865.
- [29] P. Souchay, A. Tézé, G. Hervé, Isométrie des 11- et 12-tungstosilicates et germanates, C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C. 275 (1972) 1013–1016.
- [30] K. Yamamura, Y. Sasaki, Crystal structure of the β -12-tungstosilicate anion, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1973) 648.

- [31] K.Y. Matsumoto, A. Kobayashi, Y. Sasaki, The crystal structure of β - $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ containing an isomer of the Keggin ion, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 3146–3151.
- [32] I.A. Weinstock, J.J. Cowan, E.M.G. Barbuzzi, H. Zeng, C.L. Hill, Equilibria between α and β isomers of Keggin heteropolytungstates, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 4608–4617.
- [33] S. Himeno, M. Takamoto, T. Ueda, Synthesis, characterisation and voltammetric study of a β -Keggin-type $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ complex, *J. Electroanal. Chem.* 465 (1999) 129–135.
- [34] W.A. Neiwert, J.J. Cowan, K.I. Hardcastle, C.L. Hill, I.A. Weinstock, Stability and structure in α - and β -Keggin Heteropolytungstates, $[\text{X}^{n+}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$, X = p-block cation., *Inorg. Chem.* 41 (2002) 6950–6952.
- [35] K.M. Sundaram, W.A. Neiwert, C.L. Hill, I.A. Weinstock, Relative energies of α and β isomers of Keggin dodecatungstogallate, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 351–352.
- [36] A. Tézé, J. Canny, L. Gurban, R. Thouvenot, G. Hervé, Synthesis, structural characterization, and oxidation-reduction behavior of the γ -isomer of the dodecatungstosilicate anion., *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1001–1005.
- [37] A. Tézé, E. Cadot, V. Bereau, G. Hervé, About the Keggin isomers: crystal structure of $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_4\gamma\text{-}[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$, the γ -isomer of the Keggin ion. Synthesis and ^{183}W NMR characterization of the mixed $\gamma\text{-}[\text{SiMo}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($n = 4$ or 6), *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2000–2004.
- [38] A. Müller, F. Peters, M.T. Pope, D. Gatteschi, Polyoxometalates: very large clusters - nanoscale magnets, *Chem. Rev.* 98 (1998) 239–272.
- [39] L.M.R. Albelo, A.R. Ruiz-Salvador, D.W. Lewis, A. Gómez, P. Mialane, J. Marrot, et al., Zeolitic polyoxometalates metal organic frameworks (Z-POMOF) with imidazole ligands and ε -Keggin ions as building blocks; computational evaluation of hypothetical polymorphs and a synthesis approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 8632 – 8639.
- [40] M.I. Khan, A. Müller, S. Dillinger, H. Bögge, Q. Chen, J. Zubietta, Cation inclusion within the mixed-valence polyanion cluster $[(\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3)_4\text{Mo}^{\text{V}}_{12}\text{O}_{28}(\text{OH})_{12}]^{8-}$: syntheses and structures of $(\text{NH}_4)_7[\text{NaMo}_{16}(\text{OH})_{12}\text{O}_{40}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6[\text{H}_2\text{Mo}_{16}(\text{OH})_{12}\text{O}_{40}]$, *Angew. Chem., Int. Ed.* 32 (1993) 1780–1782.
- [41] P. Mialane, A. Dolbecq, L. Lisnard, A. Mallard, J. Marrot, F. Sécheresse, $[\varepsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{36}(\text{OH})_4\{\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4\}_4]^{5+}$: the first $\varepsilon\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ Keggin ion and its association with the two-electron-reduced $\alpha\text{-PMo}_{12}\text{O}_{40}$ isomer, *Angew. Chem., Int. Ed.* 36 (2002) 2398–2401.
- [42] A. Dolbecq, P. Mialane, J. Marrot, G. Férey, F. Sécheresse, Hybrid 2D and 3D frameworks based on ε -Keggin polyoxometallates: experiment and simulation, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 3009–3018.
- [43] C.M. Tourné, G.F. Tourné, S.A. Malik, T.J.R. Weakley, Triheteropolyanions containing copper(II), manganese(II), or manganese(III), *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 3875–3890.

- [44] A. Dolbecq, E. Dumas, R. Mayer, P. Mialane, Hybrid organic-inorganic polyoxometalate compounds: from structural diversity to applications, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6009–6048.
- [45] O. Oms, A. Dolbecq, P. Mialane, Diversity in structures and properties of 3d-incorporating polyoxotungstates, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7497–7536.
- [46] B.S. Bassil, U. Kortz, Divacant polyoxotungstates: reactivity of the gamma-decatungstates [γ - $\text{XW}_{10}\text{O}_{36}$]⁸⁻ (X = Si, Ge), *Dalt. Trans.* 40 (2011) 9649–9661.
- [47] N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, Epoxidation of olefins with hydrogen peroxide catalyzed by polyoxometalates, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 1944–1956.
- [48] N. Mizuno, K. Yamaguchi, Polyoxometalate catalysts: toward the development of green H₂O₂ - based epoxidation systems, *Chem. Rec.* 6 (2006) 12–22.
- [49] A. Yoshida, S. Hikichi, N. Mizuno, Acid–base catalyses by dimeric disilicoicosatungstates and divacant γ -Keggin-type silicodecatungstate parent: reactivity of the polyoxometalate compounds controlled by step-by-step protonation of lacunary WO sites, *J. Organomet. Chem.* 692 (2007) 455–459.
- [50] C.Y. Rong, M.T. Pope, Lacunary polyoxometalate anions are π -acceptor ligands. Characterization of some tungstoruthenate (II,III,IV,V) heteropolyanions and their atom-transfer reactivity, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 2932–2938.
- [51] J. Thiel, C. Ritchie, H.N. Miras, C. Streb, S.G. Mitchell, T. Boyd, et al., Modular inorganic polyoxometalate frameworks showing emergent properties: redox alloys., *Angew. Chem., Int. Ed.* 49 (2010) 6984–6988.
- [52] R. Cao, K.P. O'Halloran, D.A. Hillesheim, K.I. Hardcastle, C.L. Hill, Mono-substituted Keggin, Wells-Dawson and {P₂W₂₁} -type polyoxometalates without positional disorder, *CrystEngComm*. 12 (2010) 1518–1525.
- [53] R.D. Peacock, T.J.R. Weakley, Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions, *J. Chem. Soc. A.* (1971) 1836–1839.
- [54] A.M. V. Cavaleiro, J.D. Pedrosa de Jesús, H.I.S. Nogueira, Complexes of Keggin-type monolacunary heteropolytungstates: synthesis and characterisation, in: P. Braunstein, L.A. Oro, P.R. Raithby (Eds.), *Met. Clust. Chem.*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999: pp. 444–458.
- [55] C.M. Granadeiro, B. de Castro, M.S.S. Balula, L. Cunha-Silva, Lanthanopolyoxometalates: from the structure of polyanions to the design of functional materials, *Polyhedron*. 52 (2013) 10–24.
- [56] C.N. Kato, A. Shinohara, K. Hayashi, K. Nomiya, Syntheses and x-ray crystal structures of zirconium(IV) and hafnium(IV) complexes containing monovacant Wells–Dawson and Keggin polyoxotungstates, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 8108–8119.
- [57] N. Laronze, J. Marrot, G. Hervé, Cation-directed synthesis of tungstosilicates. 1. Syntheses and structures of K₁₀A- α -[SiW₉O₃₄]·24H₂O, of the sandwich-type complex

- $\text{K}_{10.75}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_{0.5}[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}]_{0.25}\text{A-}\alpha\text{-}[\text{K}_2\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\}_3(\text{SiW}_9\text{O}_{34})_2] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ and of $\text{Cs}_{15}[\text{K}(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})_2] \cdot 39\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 5857–5862.
- [58] R. Contant, R. Thouvenot, A reinvestigation of isomerism in the Dawson structure: syntheses and ^{183}W NMR structural characterization of three new polyoxotungstates $[\text{X}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ ($\text{X}=\text{PV}, \text{AsV}$), *Inorg. Chim. Acta.* 212 (1994) 41–50.
- [59] J. Liu, F. Ortéga, P. Sethuraman, D.E. Katsoulis, C.E. Costello, M.T. Pope, Trimetallo derivatives of lacunary 9-tungstosilicate heteropolyanions. Part 1. Synthesis and characterization, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (1992) 1901–1906.
- [60] R. Khoshnavazi, L. Bahrami, S. Ghoiamyan, The influence of lanthanide ionic radii on the formation and stability of the complexes: synthesis, chemical properties and characterization of $[(\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{34})_2(\text{H}_2\text{OM})_3\text{CO}_3]^{13-}$ $\text{M} = \text{Eu}^{3+}$ and Gd^{3+} , *J. Molec. Struct.* 990 (2011) 57–62.
- [61] U. Kortz, A. Tézé, G. Hervé, A cubane-substituted polyoxoanion: structure and magnetic properties of $\text{Cs}_2[\text{H}_2\text{PW}_9\text{Ni}_4\text{O}_{34}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.* 27 (1999) 2038–2042.
- [62] J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C.J.G. Gómez-García, Increasing the nuclearity of magnetic polyoxometalates. Syntheses, structures, and magnetic properties of salts of the heteropoly complexes $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PW}_{10}\text{O}_{39})\text{H}_2\text{O}]^{7-}$, $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, and $[\text{Ni}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 55–63.
- [63] W.H. Knoch, P.J. Domaille, R.L. Harlow, Heteropolyanions of the types $\text{M}_3(\text{W}_9\text{PO}_{34})_2^{12-}$ and $\text{MM}'\text{M}''(\text{W}_9\text{PO}_{34})_2^{12-}$: novel coordination of nitrate and nitrite, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1577–1584.
- [64] A. Tomşa, L. Muresan, A. Koutsodimou, P. Falaras, M. Rusu, Synthesis and characterisation of two new lanthanide sandwich-type heteropolyoxometalates, *Polyhedron.* 22 (2003) 2901–2909.
- [65] A. Tomşa, A. Koutsodimou, P. Falaras, M. Bernard, V. Graban, M. Rusu, Synthesis and characterization of new rare-earth sandwich-type tungstoarsenates, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* 36 (2006) 335–344.
- [66] R. Khoshnavazi, S. Tayamon, Effect of ionic radii of lanthanide ions on reaction with A-PW_9 . Synthesis and characterization of $[(\text{A-PW}_9\text{O}_{34})_2(\text{H}_2\text{OM})_3\text{CO}_3]^{11-}$ ($\text{M} = \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) and $[(\text{W}_5\text{O}_{18})_2\text{M}]^{9-}$ ($\text{M} = \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$), *J. Coord. Chem.* 63 (2010) 3356–3364.
- [67] D. Drewes, E.M. Limanski, B. Krebs, The first sandwich-type heteropolytungstates consisting of trivacant gallium(III)-substituted Keggin fragments, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 1542–1546.
- [68] S. Romo, J.A. Ferna, J.M. Maestre, B. Keita, L. Nadjo, O. Cedex, Density functional theory and ab initio study of electronic and electrochemistry properties of the tetranuclear sandwich complex $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{6-}$, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 4022–4027.
- [69] F. Yu, Y.-X. Long, Y.-P. Ren, X.-J. Kong, L.-S. Long, R.-B. Huang, et al., Structures, magnetic and catalytic properties of three sandwich-type silicotungstates containing tetranuclear copper(II) clusters., *Dalt. Trans.* 39 (2010) 7588–7594.

- [70] C. Nozaki, I. Kiyoto, Y. Minai, M. Misono, N. Mizuno, Synthesis and Characterization of Diiron(III)-Substituted Silicotungstate, $[\gamma(1,2)\text{-SiW}_{10}\{\text{Fe}(\text{OH}_2)\}_2\text{O}_{38}]^{6-}$, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 5724–5729.
- [71] K. Yamaguchi, N. Mizuno, Synthesis and structural characterization of a γ -Keggin-type dimeric silicotungstate with a bis(μ -hydroxo) dizirconium core, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 8502–8504.
- [72] D.G. Musaev, K. Morokuma, Computational modeling of di-transition-metal-substituted γ -Keggin polyoxometalate anions. structural refinement of the protonated divacant lacunary silicodecatungstate, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 7702–7708.
- [73] B. Botar, Y. V. Geetii, P. Kögerler, D.G. Musaev, K. Morokuma, I.A. Weinstock, et al., The true nature of the di-iron(III) γ -Keggin structure in water: catalytic aerobic oxidation and chemistry of an unsymmetrical trimer, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 11268–11277.
- [74] L.E. Briand, G.T. Baronetti, H.J. Thomas, The state of the art on Wells–Dawson heteropoly-compounds: a review of their properties and applications, *App. Catal. A Gen.* 256 (2003) 37–50.
- [75] A.J. Gaunt, I. May, D. Collison, K. Travis Holman, M.T. Pope, Polyoxometal cations within polyoxometalate anions. Seven-coordinate uranium and zirconium heteroatom groups in $[(\text{UO}_2)_{12}(\mu_3\text{-O})_4(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_4]^{32-}$ and $[\text{Zr}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{P}_2\text{W}_{16}\text{O}_{59})_2]^{14-}$, *J. Molec. Struct.* 656 (2003) 101–106.
- [76] W. Huang, M. Schopfer, C. Zhang, R.C. Howell, L. Todaro, B.A. Gee, et al., ^{31}P magic angle spinning NMR spectroscopy of paramagnetic rare-earth-substituted Keggin and Wells–Dawson solids, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 481–490.
- [77] M.I. Khan, J. Zubieta, Oxovanadium and oxomolybdenum clusters and solids incorporating oxygen-donor ligands, *Prog. Inorg. Chem.* 43 (1995) 1–149.
- [78] P. Yin, P. Wu, Z. Xiao, D. Li, E. Bitterlich, J. Zhang, et al., A double-tailed fluorescent surfactant with a hexavanadate cluster as the head group, *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (2011) 2521–2525.
- [79] P. Putaj, F. Lefebvre, Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 1642–1685.
- [80] J.R. Black, M. Nyman, W.H. Casey, Rates of oxygen exchange between the $[\text{H}_x\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-x}$ (aq) Lindqvist ion and aqueous solutions., *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14712–14720.
- [81] T.M. Anderson, M.A. Rodriguez, J.N. Bixler, T.M. Alam, M. Nyman, An aqueous route to $[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ and solid-state studies of isostructural niobium and tantalum oxide complexes, *Dalt. Trans.* (2007) 4517–4522.
- [82] S. Himeno, N. Ishii, M. Hasegawa, A. Saito, Spectrophotometric studies on the hexamolybdate ion in aqueous organic solutions, *Inorg. Chim. Acta.* 131 (1987) 11–13.

- [83] S. Himeno, H. Niiya, T. Ueda, Raman studies on the identification of isopolymolybdates in aqueous solution, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 70 (1997) 631–637.
- [84] S. Himeno, M. Yoshihara, M. Maekawa, Formation of voltammetrically-active isopolyoxotungstate complexes in aqueous CH_3CN media, *Inorg. Chim. Acta.* 298 (2000) 165–171.
- [85] A. Thakur, A. Chakraborty, V. Ramkumar, S. Ghosh, A new synthetic route to Lindqvist type clusters $[(n\text{-Bu}_4\text{N})_x][\text{M}'\text{M}_5\text{O}_{19}]$ [when $x = 2$, $\text{M}' = \text{M} = \text{Mo}$ or W ; $x = 3$, $\text{M}' = \text{Mo}$, $\text{M} = \text{W}$] from metal carbonyl precursors $[(\text{CO})_5\text{ML}]$ [$\text{M} = \text{Mo}$, W ; $\text{L} = \text{CO}$, $\text{C}(\text{OMe})(\text{Me})$], *Dalt. Trans.* (2009) 7552–7558.
- [86] K.-H. Tytko, B. Schönfeld, B. Buss, O. Glemser, A macroisopolyanion of molybdenum: $(\text{Mo}_{36}\text{O}_{112})^{8-}$, *Angew. Chem., Int. Ed.* 12 (1973) 330–332.
- [87] D.C. Duncan, C.L. Hill, Synthesis and characterization of the mixed-valence diamagnetic two-electron-reduced isopolytungstate $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{6-}$. Evidence for an asymmetric d-electron distribution over the tungsten sites, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5828–5835.
- [88] B.B.W. Dale, M.T. Pope, The heteropoly-12-niobomanganate(IV) anion, *Chem. Commun.* (1967) 792–792.
- [89] C.M. Flynn Jr., G.D. Stucky, Heteropolyniobate complexes of manganese(IV) and nickel(IV), *Inorg. Chem.* 8 (1969) 332–334.
- [90] P.T. Ma, G. Chen, G. Wang, J.P. Wang, Cobalt–sandwiched Lindqvist hexaniobate dimer $[\text{Co}(\text{III})\text{H}_5(\text{Nb}_6\text{O}_{19})_2]^{8-}$, *Russ. J. Inorg. Chem.* 37 (2011) 772–775.
- [91] A. V. Besserguenev, M.H. Dickman, M.T. Pope, Robust, alkali-stable, triscarbonyl metal derivatives of hexametalate anions, $[\text{M}_6\text{O}_{19}\{\text{M}'(\text{CO})_3\}_n]^{(8-n)-}$ ($\text{M} = \text{Nb}$, Ta ; $\text{M}' = \text{Mn}$, Re ; $n = 1, 2$), *Inorg. Chem.* 40 (2001) 2582–2586.
- [92] C.M. Flynn Jr., G.D. Stucky, Sodium 6-niobo (ethylenediamine) cobaltate(III) and its chromate(III) analog, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 178–180.
- [93] J. Niu, X. Fu, J. Zhao, S. Li, P. Ma, J. Wang, Two-dimensional polyoxoniobates constructed from Lindqvist-type hexaniobates functionalized by mixed ligands, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 3110–3119.
- [94] R.N. Devi, J. Zubieta, Synthesis and characterization of three novel inorganic/organic hybrid materials based on polyoxomolybdate clusters: an investigation into the structural consequences of steric effect of the organoimine ligands, *Inorg. Chim. Acta.* 332 (2002) 72–78.
- [95] L. Zhang, Y. Wei, C. Wang, H. Guo, P. Wang, Hexatungstate subunit as building block in the hydrothermal synthesis of organic–inorganic hybrid materials: synthesis, structure and optical properties of $\text{Co}_2(\text{bpy})_6(\text{W}_6\text{O}_{19})_2$ ($\text{bpy} = 4,4'$ -bipyridine), *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3433–3438.
- [96] C.M. Flynn Jr., M.T. Pope, Tungstovanadate heteropoly complexes. I. Vanadium(V) complexes with the constitution $\text{M}_6\text{O}_{19}^{n-}$ and $\text{V}:\text{W} \leq 1:2$, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 2524–2529.

- [97] M. Dabbabi, M. Boyer, P. Souchay, Formation de polyanions mixtes entre le tungstène et le niobium, C. R. Hebd. Seances Acad Sci. Paris - Ser. C. 278 (1974) 1047–1050.
- [98] M. Dabbabi, M. Boyer, Syntheses et propriétés d'hexa niobo(V)-tungstates(VI), J. Inorg. Nucl. Chem. 38 (1976) 1011–1014.
- [99] M. Filowitz, R.K.C. Ho, W.G. Klemperer, W. Shum, Oxygen-17 nuclear magnetic resonance spectroscopy of polyoxometalates. 1. Sensitivity and resolution, Inorg. Chem. 18 (1979) 93–103.
- [100] W.G. Klemperer, W. Shum, Synthesis and ^{17}O n.m.r. structure determination of a η -cyclopentadienyl titanomolybdate, $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})]^{3-}$, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1979) 60–61.
- [101] T.M. Che, V.W. Day, L.C. Francesconi, M.F. Friedrich, W.G. Klemperer, W. Shum, Synthesis and structure of the $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})]^{3-}$ and $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{W}_5\text{O}_{18})]^{3-}$ anions, Inorg. Chem. 24 (1985) 4055–4062.
- [102] W. Clegg, M.R.J. Elsegood, R.J. Errington, J. Havelock, Alkoxide hydrolysis as a route to early transition-metal polyoxometalates: synthesis and crystal structures of heteronuclear hexametalate derivatives, J. Chem. Soc., Dalt. Trans. (1996) 681–690.
- [103] B. Kandasamy, C. Wills, W. McFarlane, W. Clegg, R.W. Harrington, A. Rodríguez-Forteza, et al., An alkoxido-tin-substituted polyoxometalate $[(\text{MeO})\text{SnW}_5\text{O}_{18}]^{3-}$: the first member of a new family of reactive $\{\text{SnW}_5\}$ Lindqvist-type anions, Chem. - Eur. J. 18 (2011) 59–62.
- [104] N. Belai, M. Sadakane, M.T. Pope, Formation of unsymmetrical polyoxotungstates via transfer of polyoxometalate building blocks. NMR evidence supports the kinetic stability of the pentatungstate anion, $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$, in aqueous solution, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 2087–2088.
- [105] R.J. Errington, G. Harle, W. Clegg, R.W. Harrington, Extending the Lindqvist family to late 3d transition metals: a rational entry to CoW_5 hexametalate chemistry, Eur. J. Inorg. Chem. 2009 (2009) 5240–5246.
- [106] J. Iball, J.N. Low, T.J.R. Weakley, Heteropolytungstate complexes of the lanthanoid elements. Part III. Crystal structure of sodium decatungstocerate(IV)–water (1/30), J. Chem. Soc., Dalt. Trans. (1974) 2021–2024.
- [107] F.A.A. Paz, M.S.S. Balula, A.M. V. Cavaleiro, J. Klinowski, H.I.S. Nogueira, A lanthanum(III) complex with a lacunary polyoxotungstate: $\text{Na}_2(\text{NH}_4)_7[\text{La}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, Acta Crystallogr., Sect. E Struct. Rep. Online. 2 (2005) 28–31.
- [108] G. Xue, J. Vaissermann, P. Gouzerh, Cerium(III) complexes with lacunary polyoxotungstates. Synthesis and structural characterization of a novel heteropolyoxotungstate based on $\alpha\text{-}[\text{SbW}_5\text{O}_{33}]^{9-}$ units, J. Clust. Sci. 13 (2002) 409–421.
- [109] S.J. Angus-Dunne, R.C. Burns, D.C. Craig, G.A. Lawrance, A novel heteropolymetalate containing palladium(II): synthesis and crystal structure of $\text{K}_2\text{Na}_6[\text{Pd}_2\text{W}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 4 (1994) 523–524.

- [110] M.N. Sokolov, S.A. Adonin, E. V. Peresyphkina, V.P. Fedin, A Pt(II) isopolytungstate: synthesis and crystal structure, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 11978–11979.
- [111] M. Sugeta, T. Yamase, Crystal structure and luminescence site of $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993) 444–449.
- [112] T. Yamase, T. Ozeki, K. Ueda, Structure of $\text{NaSr}_4[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 34.5\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 49 (1993) 1572–1574.
- [113] T. Yamase, T. Ozeki, Structure of $\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{GdW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 49 (1993) 1577–1580.
- [114] T. Ozeki, T. Yamase, Effect of lanthanide contraction on the structures of the decatungstolanthanoate anions in $\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) crystals, *Acta Crystallogr., Sect. B Struct. Sci.* 50 (1994) 128–134.
- [115] T. Yamase, T. Ozeki, M. Tosaka, Octasodium hydrogen decatungstogadolinate triacontahydrate, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 50 (1994) 1849–1852.
- [116] T. Ozeki, M. Takahashi, T. Yamase, Structure of $\text{K}_3\text{Na}_4\text{H}_2[\text{TbW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 48 (1992) 1370–1374.
- [117] K. Sawada, T. Yamase, Nonasodium decatungstodysprosate pentatriacontahydrate, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 58 (2002) i149–i151.
- [118] M.A. AlDamen, S. Cardona-Serra, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, C. Martí-Gastaldo, et al., Mononuclear lanthanide single molecule magnets based on the polyoxometalates $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ and $[\text{Ln}(\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{and Yb}$), *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3467–3479.
- [119] L. Cronin, A. Müller, *Chem. Soc. Rev.*, 41 (2012) 22 (número especial).
- [120] M. Sadakane, E. Steckhan, Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts, *Chem. Rev.* 2665 (1998) 219–238.
- [121] F.A.R.S. Couto, A.M. V. Cavaleiro, J.D. Pedrosa de Jesús, J.E.J. Simão, Study of polyoxotungstates with the Keggin structure by cyclic voltammetry, *Inorg. Chim. Acta.* 281 (1998) 225–228.
- [122] S.-X. Guo, A.W.A. Mariotti, C. Schlipf, A.M. Bond, A.G. Wedd, Investigation of the pronounced medium effects observed in the voltammetry of the highly charged lacunary anions $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ and $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 8563–8574.
- [123] S.-X. Guo, A.W.A. Mariotti, C. Schlipf, A.G. Wedd, A.M. Bond, A systematic approach to the simulation of the voltammetric reduction of $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ in buffered aqueous electrolyte media and acetonitrile, *J. Electroanal. Chem.* 591 (2006) 7–18.
- [124] I.-M. Mbomekallé, X. López, J.M. Poblet, F. Sécheresse, B. Keita, L. Nadjo, Influence of the heteroatom size on the redox potentials of selected polyoxoanions, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 7001–7006.

- [125] N.M. Alpatova, V.E. Kazarinov, M.D. Levi, E. V. Ovsyannikova, Comparison of electrochemical-behaviour of heteropolyacids in solution and when immobilized in a conducting polymer film, *Russ. J. Electrochem.* 30 (1994) 775–782.
- [126] K. Maeda, S. Himeno, T. Osakai, T. Hori, A voltammetric study of Keggin-type heteropolymolybdate anions, *J. Electroanal. Chem.* 364 (1994) 149–154.
- [127] M. Takamoto, T. Ueda, S. Himeno, Solvation effect of Li^+ on the voltammetric properties of $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ in binary solvent mixtures, *J. Electroanal. Chem.* 521 (2002) 132–136.
- [128] M.-H. Chiang, J.A. Dzielawa, M.L. Dietz, M.R. Antonio, Redox chemistry of the Keggin heteropolyoxotungstate anion in ionic liquids, *J. Electroanal. Chem.* 567 (2004) 77–84.
- [129] M.S.S. Balula, J.A.F. Gamelas, H.M. Carapuça, A.M. V. Cavaleiro, W. Schlindwein, Electrochemical behaviour of first row transition metal substituted polyoxotungstates: a comparative study in acetonitrile, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4 (2004) 619–628.
- [130] S. Himeno, M. Takamoto, R. Santo, A. Ichimura, Redox properties and basicity of Keggin-type polyoxometalate complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79 (2005) 95–100.
- [131] J. Zhang, A.M. Bond, D.R. MacFarlane, S.A. Forsyth, J.M. Pringle, A.W.A. Mariotti, et al., Voltammetric studies on the reduction of polyoxometalate anions in ionic liquids, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5123–5132.
- [132] I.A. Weinstock, A. Müller, Oxo-metalate building blocks: conceptual competitors for tetravalent carbon?, *Isr. J. Chem.* 51 (2011) 176–178.
- [133] A. Müller, L. Dloczik, E. Diemann, M.T. Pope, A cyclic voltammetric study of mangan(II)undecatungstosilicate: an illustrative example of the reduction, protonation and disproportionation pathways of transition metal substituted heteropolytungstates in aqueous solution, *Inorg. Chim. Acta.* 257 (1997) 231–239.
- [134] J.M. Fruchart, G. Hervé, J.P. Launay, R. Massart, Electronic spectra of mixed valence reduced heteropolyanions, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1976) 1627–1634.
- [135] J.-C.G. Bünzli, C. Piguet, Taking advantage of luminescent lanthanide ions, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 1048–1077.
- [136] T. Yamase, Charge-transfer photoluminescence of polyoxo-tungstates and -molybdates, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (1993) 759–765.
- [137] T. Yamase, Polyoxometalates for molecular devices: antitumor activity and luminescence, *Molec. Eng.* 3 (1993) 241–262.
- [138] D. Ortiz-Acosta, G.M. Purdy, B.L. Scott, B. Bennett, R.E. Münchhausen, E.A. McKigney, et al., Ionic liquid polyoxometalates as light emitting materials, *ECS Trans.* 16 (2009) 49, 171–180.
- [139] T. Yamase, Photo- and electrochromism of polyoxometalates and related materials, *Chem. Rev.* 98 (1998) 307–326.

- [140] M.T. Pope, Chapter 240 - Polyoxometalates, in: J.-C.G. Bünzli, K.A. Gschneidner, K.P. Vitalij (Eds.), *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, Elsevier B.V., 2007: pp. 337–382.
- [141] T. Yamase, Chapter 243 - Luminescence of polyoxometallolanthanoates and photochemical nano-ring formation, in: J.-C.G. Bunzli, K.A. Gschneidner, K.P. Vitalij (Eds.), *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, Elsevier B.V., 2009: pp. 297–356.
- [142] B.S. Bassil, U. Kortz, Recent advances in lanthanide-containing polyoxotungstates, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 636 (2010) 2222–2231.
- [143] F.D. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2nd Edition, Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [144] F.L. Sousa, M. Pillinger, R.A.S. Ferreira, C.M. Granadeiro, A.M. V. Cavaleiro, J. Rocha, et al., Luminescent polyoxotungstoeuropate anion-pillared layered double hydroxides, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 726–734.
- [145] F.L. Sousa, A.S. Ferreira, R.A.S. Ferreira, A.M. V. Cavaleiro, L.D. Carlos, H.I.S. Nogueira, et al., Preparation of photoluminescent monolayers based on a polyoxotungstoeuropate, *J. Alloys Compd.* 374 (2004) 371–376.
- [146] M. Clemente-León, E. Coronado, A. Soriano-Portillo, C. Mingotaud, J.M. Domínguez-Vera, Langmuir–Blodgett films based on inorganic molecular complexes with magnetic or optical properties, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 116 (2005) 193–203.
- [147] M. Clemente-León, E. Coronado, Á. López-Muñoz, D. Repetto, T. Ito, T. Konya, et al., Dual-emissive photoluminescent Langmuir–Blodgett films of decatungstoeuropate and an amphiphilic iridium complex, *Langmuir*. 26 (2010) 1316–1324.
- [148] Z. Wang, R. Zhang, Y. Ma, A. Peng, H. Fua, J. Yao, Chemically responsive luminescent switching in transparent flexible self-supporting $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ -agarose nanocomposite thin films, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 271–277.
- [149] Y. Zhao, Y. Li, W. Li, Y. Wu, L. Wu, Preparation, structure, and imaging of luminescent SiO_2 nanoparticles by covalently grafting surfactant-encapsulated europium-substituted polyoxometalates, *Langmuir*. 26 (2010) 18430–18436.
- [150] Y. Zhao, W. Qi, W. Li, L. Wu, Covalent dispersion of surfactant-encapsulated polyoxometalates and in situ incorporation of metal nanoparticles in silica spheres, *Langmuir*. 26 (2010) 4437–4442.
- [151] C.M. Granadeiro, R.A.S. Ferreira, P.C.R. Soares-Santos, L.D. Carlos, T. Trindade, H.I.S. Nogueira, Lanthanopolyoxotungstates in silica nanoparticles: multi-wavelength photoluminescent core/shell materials, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 3313–3318.
- [152] J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, Magnetic clusters from polyoxometalate complexes, *Coord. Chem. Rev.* 193-195 (1999) 361–394.
- [153] J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, Magnetic polyoxometalates: from molecular magnetism to molecular spintronics and quantum computing, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7464–7478.

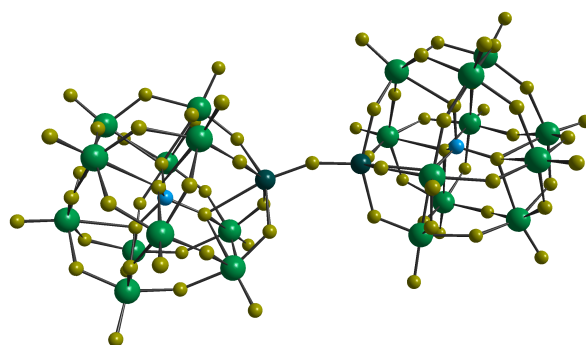
- [154] S.-T. Zheng, G.-Y. Yang, Recent advances in paramagnetic-TM-substituted polyoxometalates (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu)., *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7623–7646.
- [155] M.A. AlDamen, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Gaita-Ariño, Mononuclear lanthanide single-molecule magnets based on polyoxometalate, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8874–8875.
- [156] T. Yamase, H. Abe, E. Ishikawa, H. Nojiri, Y. Ohshima, Structure and magnetism of [*n*-BuNH₃]₁₂[Cu₄(GeW₉O₃₄)₂]·14H₂O sandwiching a rhomblike Cu₄⁸⁺ tetragon through α-Keggin linkage, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 138–148.
- [157] N. Casañ-Pastor, L.C.W. Baker, Magnetic properties of mixed-valence heteropoly blues. Interactions within complexes containing paramagnetic atoms in various sites as well as “blue” electrons delocalized over polytungstate frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1992) 10384–10394.
- [158] A. Müller, R. Sessoli, E. Krickemeyer, H. Bögge, J. Meyer, D. Gatteschi, et al., Polyoxovanadates: high-nuclearity spin clusters with Interesting host–guest systems and different electron populations. synthesis, spin organization, magnetochemistry, and spectroscopic studies, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5239–5250.
- [159] C. Ritchie, C. Streb, J. Thiel, S.G. Mitchell, H.N. Miras, D.-L. Long, et al., Reversible redox reactions in an extended polyoxometalate framework solid., *Angew. Chem., Int. Ed.* 47 (2008) 6881–6884.
- [160] J.-D. Compain, P. Mialane, A. Dolbecq, M. Mbomekallø, J. Marrot, F. Sécheresse, et al., Iron polyoxometalate single-molecule magnets, *Angew. Chem., Int. Ed.* 48 (2009) 3123–3127.
- [161] M. Ibrahim, Y. Lan, B.S. Bassil, Y. Xiang, A. Suchopar, A.K. Powell, et al., Hexadecacobalt(II)-containing polyoxometalate-based single-molecule magnet, *Angew. Chem., Int. Ed.* 50 (2011) 4708–4711.
- [162] H. El Moll, A. Dolbecq, J. Marrot, G. Rousseau, M. Haouas, F. Taulelle, et al., A stable hybrid bisphosphonate polyoxometalate single-molecule magnet, *Chem. - Eur. J.* 18 (2012) 3845–3849.
- [163] C.P. Pradeep, D.-L. Long, L. Cronin, Cations in control: crystal engineering polyoxometalate clusters using cation directed self-assembly, *Dalt. Trans.* 39 (2010) 9443–9457.
- [164] P. Gómez-Romero, C. Sánchez, eds., *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- [165] I.C.M.S. Santos, S.L.H. Rebelo, M.S.S. Balula, R.R.L. Martins, M.M.M.S. Pereira, M.M.Q. Simões, et al., Association of Keggin-type anions with cationic meso-substituted porphyrins: synthesis, characterization and oxidative catalytic studies, *J. Mol. Catal. A Chem.* 231 (2005) 35–45.
- [166] Z. Shi, Y. Zhou, L. Zhang, S. ul Hassan, N. Qu, Solution properties and effect of anions on third-order optical nonlinearity of porphyrin–heteropolyoxometalate hybrid system, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 6413–6422.

- [167] P. Le Maguerès, S.M. Hubig, S. V. Lindeman, P. Veya, J.K. Kochi, Novel charge-transfer materials via cocrystallization of planar aromatic donors and spherical polyoxometalate acceptors, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10073–10082.
- [168] M. Vasylyev, R. Popovitz-Biro, L.J.W. Shimon, R. Neumann, Inorganic–organic hybrid materials based on Keggin type polyoxometalates and organic polyammonium cations, *J. Molec. Struct.* 656 (2003) 27–35.
- [169] J.-D. Compain, P. Mialan, A. Dolbecq, J. Marrot, A. Proust, K. Nakatani, et al., Second-order nonlinear optical properties of polyoxometalate salts of a chiral stilbazolium derivative, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 6222–6228.
- [170] F.M. Santos, P. Brandão, V. Félix, A.M. V. Cavaleiro, E. de M. Gomes, M.S. Belsley, Synthesis and structural characterization of Keggin polyoxometalate compounds with argininium(2+) cations, *J. Molec. Struct.* 963 (2010) 267–273.
- [171] T. Zhang, J. Brown, R.J. Oakley, C.F.J. Faul, Towards functional nanostructures: Ionic self-assembly of polyoxometalates and surfactants, *Curr. Op. Coll. Interf. Sci.* 14 (2009) 62–70.
- [172] J.A.F. Gamelas, F.M. Santos, V. Félix, A.M. V. Cavaleiro, E. de M. Gomes, M.S. Belsley, et al., Novel charge transfer supramolecular assemblies with Keggin anions and 2-amino-5-nitropyridine, *Dalt. Trans.* (2006) 1197–1203.
- [173] D.M. Fernandes, H.M. Carapuça, C.M.A. Brett, A.M. V. Cavaleiro, Electrochemical behaviour of self-assembly multilayer films based on iron-substituted α -Keggin polyoxotungstates, *Thin Solid Films.* 518 (2010) 5881–5888.
- [174] D.M. Fernandes, C.M.A. Brett, A.M. V. Cavaleiro, Modified electrodes with Keggin-type silicotungstates and poly(brilliant cresyl blue), *J. Solid State Electrochem.* 16 (2012) 2267–2273.
- [175] T. Yamase, Anti-tumor, -viral, and -bacterial activities of polyoxometalates for realizing an inorganic drug, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 4773–4782.
- [176] A. Patel, ed., *Environmentally Benign Catalysts: For Clean Organic Reactions*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2003.
- [177] P. Gómez-Romero, K. Cuentas-Gallegos, M. Lira-Cantú, N. Casañ-Pastor, Hybrid nanocomposite materials for energy storage and conversion applications, *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 1423–1428.
- [178] S. Reinoso, Heterometallic $3d-4f$ polyoxometalates: still an incipient field., *Dalt. Trans.* 40 (2011) 6610–6615.
- [179] J. Niu, S. Zhang, H. Chen, J. Zhao, P. Ma, J. Wang, 1-D , 2-D , and 3-D organic-inorganic hybrids assembled from Keggin-type polyoxometalates and $3d-4f$ heterometals, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 3769–3777.
- [180] Z.-M. Zhang, Y.-G. Li, S. Yao, E. Wang, Hexameric polyoxometalates decorated by six $3d-4f$ heterometallic clusters., *Dalt. Trans.* 40 (2011) 6475–6479.

- [181] Y. Liu, D.Y. Shi, J.W. Zhao, X.Y. Wang, H.L. Cheng, L.J. Chen, et al., A novel 2D organic-inorganic hybrid 3d-4f polyoxometalate built by $[\text{Gd}(\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ units and $[\text{Cu}(\text{Dap})_2]^{2+}$ bridges, *Russ. J. Inorg. Chem.* 37 (2011) 712–717.
- [182] S. Zhang, J. Zhao, P. Ma, H. Chen, J. Niu, J. Wang, Organic-inorganic hybrids based on monovacant Keggin-type silicotungstates and 3d-4f heterometals, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 1263–1267.
- [183] J. Zhao, J. Luo, L. Chen, J. Yuan, H. Li, P. Ma, et al., Novel 1-D double-chain organic-inorganic hybrid polyoxotungstates constructed from dimeric copper-lanthanide heterometallic silicotungstate units, *CrystEngComm.* 14 (2012) 7981–7993.
- [184] S. Yao, J. Yan, H. Duan, Z. Zhang, E. Wang, Integration of Ln-sandwich POMs into molecular porous systems leading to self-assembly of metal – POM, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 4770–4774.
- [185] S. Ivanova, Hybrid organic-inorganic materials based on polyoxometalates, *ISRN Chem. Eng.* (2014) Article ID 963792, 13 pages.
- [186] D. Tao, X. Yan-Qing, C. Fa-Wang, C. Ying-Nan, H. Chang-Wen, 1-Methyl-3-octylimidazolium polyoxomolybdate ionic liquid with low melting point and high stability: preparation and photocatalytic activity, *Chem. Res. Chin. Univ.* 27 (2011) 177–180.
- [187] T. Dong, J. Du, M. Cao, C. Hu, The electrochemical properties of 12-molybdophosphoric acid modified ionic liquid carbon paste electrode, *J. Clust. Sci.* 21 (2010) 155–162.
- [188] A.B. Bourlinos, K. Raman, R. Herrera, Q. Zhang, L.A. Archer, E.P. Giannelis, A liquid derivative of 12-tungstophosphoric acid with unusually high conductivity., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 15358–15359.
- [189] P.G. Rickert, M.R. Antonio, M.A. Firestone, K.-A. Kubatko, T. Szreder, J.F. Wishart, et al., Tetraalkylphosphonium polyoxometalates: electroactive, “task-specific” ionic liquids, *Dalt. Trans.* (2007) 529–531.
- [190] P.G. Rickert, M.R. Antonio, M.A. Firestone, K.-A. Kubatko, T. Szreder, J.F. Wishart, et al., Tetraalkylphosphonium polyoxometalate ionic liquids: novel, organic-inorganic hybrid materials., *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 4685–4692.
- [191] L.E. Roy, D. Ortiz-Acosta, E.R. Batista, B.L. Scott, M.W. Blair, I. May, et al., Luminescence in Ce^{IV} polyoxometalate $[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-}$: a combined experimental and theoretical study, *Chem. Commun.* 46 (2010) 1848–1850.
- [192] L. Gharnati, O. Walter, U. Arnold, M. Döring, Guanidinium-based phosphotungstates and ionic liquids as catalysts and solvents for the epoxidation of olefins with hydrogen peroxide, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) 2756–2762.
- [193] I. V. Kozhevnikov, Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171–198.
- [194] J.B. Moffat, Metal – Oxygen Clusters: The Surface and Catalytic Properties of Heteropoly Oxometalates, Kluwer Academic Publisher, New York, 2001.

- [195] N. V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry., Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 123–150.
- [196] J.L. Anthony, J.F. Brennecke, J.D. Holbrey, E.J. Maginn, R.A. Mantz, R.D. Rogers, et al., Physicochemical Properties of Ionic Liquids, in: P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), Ion. Liq. Synth., Wiley-VCH, Weinheim, 2003: pp. 41–126.
- [197] X. Fang, P. Kögerler, A polyoxometalate-based manganese carboxylate cluster, Chem. Commun. (2008) 3396–3398.
- [198] X. Fang, P. Kögerler, PO_4^{3-} -mediated polyoxometalate supercluster assembly, Angew. Chem., Int. Ed. 47 (2008) 8123–8126.
- [199] Y. Li, Y. Li, Y. Wang, X. Feng, Y. Lu, E. Wang, A new supramolecular assembly based on triple-Dawson-type polyoxometalate and $3d-4f$ heterometallic cluster, Inorg. Chem. 48 (2009) 6452–6458.
- [200] T. Yu, C. Zhang, H. Pang, S. Li, H. Liu, A $3d-4f$ heterometallic 3D POMOF based on lacunary Dawson polyoxometalates, Dalt. Trans. 42 (2013) 16328–16333.
- [201] J. Xu, S. Zhao, W. Chen, M. Wang, Y.-F. Song, Highly efficient extraction and oxidative desulfurization system using $\text{Na}_7\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ in [bmim] BF_4 at room temperature, Chem. - Eur. J. 18 (2012) 4775–4781.

CAPÍTULO 2 – Associações de Polioxotungstatos com o Cátion 1-Butil-3-metilimidazólio



2.1 Introdução

O catião 1-butil-3-metilimidazólio, de fórmula $C_8H_{15}N_2^+$, ($Bmim^+$), Figura 2.1, pertence a um conjunto de catiões designados por N,N' -dialquilimidazólio, caracterizados por um anel imidazólio quimicamente estável, em grande parte devido à sua aromaticidade, e cadeias laterais alquílicas apolares [1–4].

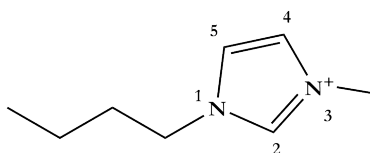


Figura 2.1. – Representação esquemática do catião 1-butil-3-metilimidazólio ($Bmim^+$).

Desde 1982 [2], que se têm utilizado estes catiões na preparação de líquidos iônicos - substâncias inteiramente compostas por iões e que apresentam temperaturas de fusão inferiores a 100 °C, devido à sua baixa simetria e à diferença de tamanhos entre o catião e o anião [1,4] –, conhecendo-se à data uma grande quantidade de compostos por combinação entre estes catiões e um elevado número de contra-aniões [4]. No geral, os líquidos iônicos apresentam um conjunto interessante de propriedades, como por exemplo a sua não volatilidades, devido a pressões de vapor extremamente baixas, uma condutividade iônica elevada e uma ampla estabilidade electroquímica [1,5–8].

A associação de catiões N,N' -dialquilimidazólio a polioxometalatos tem-se revelado profícua, conhecendo-se até ao momento materiais contendo sobretudo aniões de Keggin (tanto a estrutura completa, como derivados lacunares ou metalo-substituídos) [9–26], mas também isopolianióes [15,24,27–33]. No que diz respeito ao catião $Bmim^+$ conhecem-se, até ao momento, vários materiais contendo este catião e os aniões de Keggin [9–21,25], Dawson [13,19,22,23], bem como os isopolianióes β -[Mo_8O_{26}] $^{4-}$ [15] e [$W_{10}O_{32}$] $^{4-}$ [24]. Mais recentemente, e já no decurso deste trabalho, a introdução dos metais Zn^{II} , Ni^{II} , Mn^{II} , Cr^{III} , Fe^{III} , V^{IV} e V^V na estrutura de Keggin levou à formação de novos híbridos orgânico/inorgânicos [25,26].

Em geral, os compostos resultantes da associação de polioxometalatos com catiões N,N' -dialquilimidazólio têm encontrado, sobretudo, aplicações em catálise [24,26,28,29,31,34–36], embora estudos em electroquímica sugiram que também se possam aplicar na preparação de sensores [10,13,35,37–39] e condensadores [16,40], uma vez que os sinais do polioxometalato se mantêm sem alterações significativas [10,13,16,35,37,38,41]. Conhecem-se ainda aplicações na

preparação de sistemas nanocompósitos. Corma *et al.* [25] relatou a preparação de nanopartículas de Pd^{II} suportadas em (Bmim)₄H[PO₄₀V₂Mo₁₀].

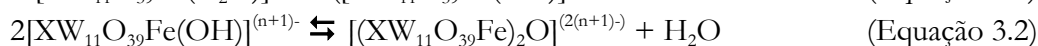
O interesse neste tipo de compostos surgiu da possibilidade de estes catiões poderem funcionar como catiões capazes de interagir com polioxometalatos do tipo Keggin, de fórmula [PW₁₁O₃₉M(H₂O)]ⁿ⁻, (M = metal de transição), podendo-se assim obter novos materiais com vista a uma aplicação electroquímica ou catalítica. Poderiam-se assim, utilizar os materiais preparados como eletrocatalizadores, em sistemas catalíticos que utilizem líquidos iónicos como solventes ou na preparação de nanocompósitos, tirando partido de uma fácil separação de produtos, reutilização de catalizadores e solventes, uma melhoria das velocidades de reação e outras vantagens normalmente associadas aos líquidos iónicos. [5–8,42]

Com este capítulo relata-se o trabalho efectuado na preparação de compostos Bmim-POM, com polioxometalatos do tipo Keggin, de fórmula [PW₁₁O₃₉M'(H₂O)]ⁿ⁻, (M = Fe^{III}, Mn^{III} e n = 4; M = Co^{II} e n = 5) e [SiW₁₁O₃₉Fe(H₂O)]⁵⁻, sua caracterização e posterior inserção em electrodos de pasta de carbono. A nível introdutório, prepararam-se ainda os sais de potássio dos aniões [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ e [SiW₁₁O₃₉]⁸⁻ e estudou-se o seu comportamento químico com eléctrodos modificados com o líquido iónico BmimBr, de modo a avaliar a influência do catião Bmim⁺ na obtenção do sinal electroquímico.

2.2 Polioxotungstatos do tipo Keggin contendo Fe^{III}

A adição de BmimBr a uma solução aquosa contendo o polioxotungstato PW₁₁Fe a diferentes valores de pH, permitiu isolar dois compostos. Obtiveram-se assim os materiais (Bmim)₁₀[(PW₁₁O₃₉Fe)₂O]·0.5H₂O (**1**) e (Bmim)₄[PW₁₁O₃₉Fe(H₂O)]·H₂O (**2**), preparados a um pH de 5.5 e de 2.5, respetivamente. A recristalização de **1** conduziu à obtenção de cristais verdes que permitiram a sua caracterização por difração de raios-X de monocristal.

A unidade Fe^{III}–OH₂ apresenta um carácter marcadamente ácido [43,44]. Considera-se hoje aceite que os aniões [XW₁₁O₃₉Fe(H₂O)]ⁿ⁻ se transformam gradualmente em [XW₁₁O₃₉Fe(OH)]⁽ⁿ⁺¹⁾⁻ à medida que o pH da solução aumenta (Equação 3.1). Embora condição necessária, a formação de um ligando hidroxilo por si só não leva à formação de espécies diméricas, já que se conhecem sais de aniões [XW₁₁O₃₉Fe(OH)]⁽ⁿ⁺¹⁾⁻ [45–48]. No entanto, o aumento de pH ou da força iónica de soluções contendo o hidroxioanião leva à agregação das hidroxioespécies, por meio de uma reação de condensação, obtendo-se assim numa espécie dimérica [(XW₁₁O₃₉Fe)₂O]²⁽ⁿ⁺¹⁾⁻ (Equação 3.2) [45]:



Existem na literatura relatos da presença de aniões diméricos [(XW₁₁O₃₉Fe)₂O]ⁿ⁻ (X = P, Si, Ge, B) em soluções neutras ou ácidas (a pH 3-5) [45,46]. A utilização de um pH baixo para a preparação de **2** prende-se, por isso, com a necessidade de garantir, tanto quanto possível, a não formação de outras espécies em solução que não a [PW₁₁O₃₉Fe(H₂O)]⁴⁻.

No caso do anião $[(PW_{11}O_{39}Fe)_2O]^{10-}$, a sua precipitação tem-se revelado problemática:

- em 1982, Zonnevijlle *et al.* indicam a preparação do sal de potássio deste dímero, ainda que impuro, devido a decomposição parcial [45];
- em 1996, Kuznetsova *et al.* relatam a preparação do sal de tetrametilamónio do mesmo anião, apesar de não fornecerem detalhes sobre a sua síntese [46];
- em 2008, Pichon *et al.* apresentam a síntese hidrotérmica do mesmo sal de tetrametilamónio e a sua estrutura cristalina [49].

A utilização de sais de tetrabutylamónio (TBA) em condições idênticas (pH 3-5) levou apenas à precipitação do anião monomérico $[PW_{11}O_{39}Fe(OH)]^{5-}$ [46,48], não existindo relatos de um sal de TBA com o anião dimérico.

Neste trabalho, fez-se também a repetição da síntese efetuada para **1**, mas agora com o polioxoanião $SiW_{11}Fe$, que levou apenas à obtenção do composto $(Bmim)_5[SiW_{11}O_{39}Fe(H_2O)] \cdot 4H_2O$ (**3**), para todos os valores de pH testados na gama 5.2-6.3. Apesar do exposto para os aniões de P, conhecem-se sais de potássio para o anião $[(SiW_{11}O_{39}Fe)_2O]^{12-}$, obtidos a partir de uma solução neutra [45]. No entanto, a precipitação do mesmo anião nas mesmas condições com sais de guanidínio levou apenas à obtenção de produtos impuros [45].

O composto **1** apresenta cor verde, ao passo que os compostos **2** e **3** têm uma cor amarela.

2.2.1 Caracterização dos compostos

Os compostos **1** e **2** podem-se distinguir facilmente por espectroscopia no estado sólido – nomeadamente absorção no infravermelho, ^{31}P MAS-RMN e refletância difusa – através do estudo da existência ou ausência do grupo $Fe^{III}-O-Fe^{III}$ e da sua influência no comportamento geral do polioxoanião.

Os espectros de infravermelho obtidos para os compostos **1** a **3** apresentam bandas indicativas da presença do anião mono-substituído de Keggin $[XW_{11}O_{39}Fe]^{n-}$ ($X = P, Si$), situadas entre 600 e 1100 cm^{-1} , [29,45,46,48–51], do contra-catião orgânico, $Bmim^+$, localizadas entre 1150-1600 cm^{-1} e 2800-3200 cm^{-1} e da água (Figura 2.2 e Tabela 2.1).

**Tabela 2.1. – Principais bandas dos espectros de absorção de infravermelho dos sais
(Bmim)₁₀[(PW₁₁O₃₉Fe)₂O] · 0.5H₂O (1), (Bmim)₄[PW₁₁O₃₉Fe(H₂O)] · H₂O (2) e
(Bmim)₅[SiW₁₁O₃₉Fe^{III}(H₂O)] · 4H₂O (3).**

Número de ondas / cm ⁻¹				Vibração	Ref.
BmimBr	(1)	(2)	(3)		
3450 (l)	3450 (l)	3450 (l)	3445 (l)	ν(O – H) da água	[16,52–54]
3146 (med)	3137 (med)	3141 (med)	3137 (med)	ν(C – H) do anel de imidazólio	[16,52–54]
3093 (med)	3101 (med)	3110 (med)	3103 (med)		
	3070 (med)	3081 (med)	3072 (med)		
2961 (med)	2959 (med)	2959 (med)	2959 (med)	ν(C – H) da cadeia alifática	[16,52–54]
2936 (med)	2930 (med)	2932 (med)	2932 (med)		
2874 (med)	2868 (med)	2871 (med)	2870 (med)		
1625 (med)	1627 (med)	1619 (med)	1627 (med)	δ(O – H) da água	
1571 (F)	1561 (med)	1567 (F)	1561 (med)	ν(C-N) e ν(C-C) do anel de imidazólio	[53–55]
1465 (med)	1463 (med)	1464 (med)	1464 (med)	δ _{as} (CH ₃) e δ _{as} (CH ₂) dos substituintes alquilo	[16,52–55]
1168 (F)	1165 (F)	1165 (F)	1165 (F)	δ(H-C-C) e δ(H-C-N) do anel imidazólio	[16,52–54]
	1090 (F)	1067 (F)	906 (mF)	ν _{as} (X-O _d)	[29,45,46,48–51]
	1056 (F)			ν _{as} (W-O _d)	[29,45,46,48–51]
	954 (F)	960 (F)	953 (F)	ν _{as} (W-O _b -W)	[29,45,46,48–51]
	887 (F)	886 (F)	871 (omb)	deformação no plano do anel imidazólio	[55]
839 (f)					
	811 (mF)	805 (mF)	792 (F)	ν _{as} (W-O _c -W)	[29,45,46,48–51]
754 (med)				deformação fora do plano da ligação C-H do anel imidazólio	[55]
	750 (F)			ν _{as} (Fe–O–Fe)	[46,49]
	725 (omb)				
656 (med)	655 (f)	655 (f)	655 (med)	δ (C ₂ -N ₁ -C ₅) do anel imidazólio	[16,52–54]
622 (med)	621 (med)	621 (med)	622 (med)		

mF = Forte, F = Forte; med = médio; l = largo; omb = ombro

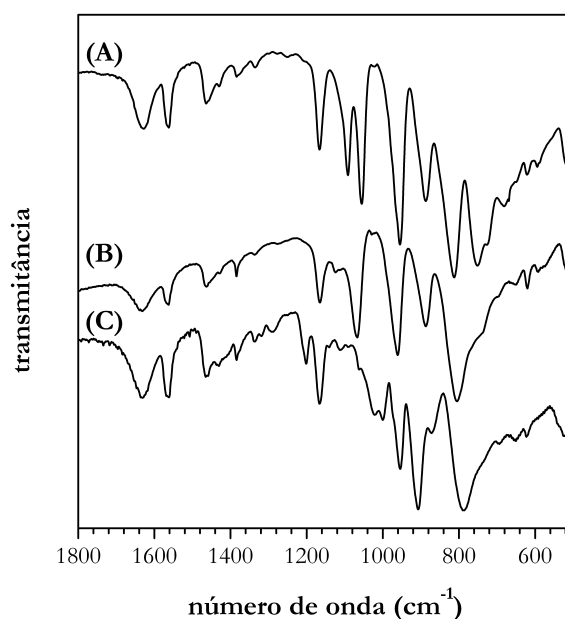


Figura 2.2. – Espectros de infravermelho de (a) $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, (1); (b) $(\text{Bmim})_4[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (2) e (c) $(\text{Bmim})_5[(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (3).

Os espectros de infravermelho registrados para os compostos **1** e **2** contêm diferenças suficientes para se poderem distinguir apenas com base nesta técnica (Figura 2.2 e Tabela 2.1 e Tabela 2.2). A identificação do polioxometalato presente nos compostos supra indicados pode-se fazer recorrendo à análise das bandas relativas à unidade Fe – O – Fe e à ligação P – O [29,45,46,48–51]. No primeiro caso, a unidade Fe–O–Fe aparece identificada na literatura como uma banda a 750 cm^{-1} com um ombro a 725 cm^{-1} [46,49]; no segundo, deve-se atender à existência, ou não, de um desdobramento da vibração assimétrica de alongamento da ligação P–O, bem como ao intervalo entre essas duas bandas, $\Delta\nu$. A Tabela 2.2 apresenta um resumo dos dados que se conhecem na literatura, bem como dos valores retirados dos espectros de **1** e **2**.

Tabela 2.2. – Bandas dos espectros de absorção de infravermelho das vibrações $\nu_{as}(\text{P–O})$ e $\nu_{as}(\text{Fe–O–Fe})$.

Composto	Ligação			Ref.
	P–O	Fe–O–Fe		
	Número de ondas [cm ⁻¹]	Δν [cm ⁻¹]	Número de ondas [cm ⁻¹]	
K ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ Fe(H ₂ O)] · 14H ₂ O	1084 e 1060	24		[45]
[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ Fe(H ₂ O)] · 2H ₂ O	1069			[50]
(Bmim) ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ Fe(H ₂ O)] · H ₂ O (2)	1067			Este trabalho
[(CH ₃) ₄ N] ₄ H[PW ₁₁ O ₃₉ Fe(HO)]	1085 e 1066	19		[48]
[(CH ₃) ₄ N] ₁₀ [(PW ₁₁ O ₃₉ Fe) ₂ O]	1088 e 1052	36	750, 725 (ombro)	[46]
[(CH ₃) ₄ N] ₁₀ [(PW ₁₁ O ₃₉ Fe) ₂ O]	1093 e 1057	36	750, 725 (ombro)	[49]
(Bmim) ₁₀ [(PW ₁₁ O ₃₉ Fe) ₂ O] · 0.5 H ₂ O (1)	1090 e 1056	34	750, 725 (ombro)	Este trabalho

O espectro de **1** revela-se, assim, idêntico aos espectros dos sal de tetrametilamônio do anião dimérico $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}_2\text{O}]^{10-}$, apresentando as bandas relativas à presença da unidade Fe – O – Fe e o mesmo desdobramento da vibração assimétrica P–O. Do mesmo modo, os dados referentes à ligação P–O encontrados no espectro de **2** comparam bem com o $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, uma vez que em ambos os casos se observa apenas uma única banda forte a $1067\text{--}1069\text{ cm}^{-1}$, ao contrário do que sucede para os compostos $\text{K}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ou $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]$ (Tabela 2.2).

O espectro do composto **3** apresenta as bandas observadas para outros sais do anião $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ [29,45,51].

As bandas de infravermelho devidas à presença do catião orgânico estão conformes o que se conhece da literatura, para compostos contendo o catião Bmim^+ [52–56] e encontram-se indicadas na Tabela 2.1, bem como a sua atribuição. A comparação das bandas observadas com o reagente de partida permite encontrar um desdobramento de uma das bandas correspondentes à vibração de alongamento da ligação C–H (a 3090 cm^{-1} para o sal BmimBr) a 3100 e 3070 cm^{-1} e uma alteração da intensidade relativa das bandas localizadas a $2970\text{--}2870\text{ cm}^{-1}$ (Figura 2.3). Tal comportamento aparece referenciado na literatura para outros sais de Bmim^+ como resultado da interação entre as partes aniônica e catiônica [52] e encontra-se em linha com o observado para outros sais de Bmim^+ com aniões de Keggin [9,11–14,24,27].

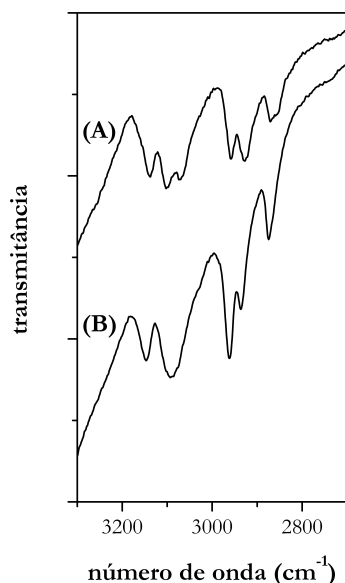


Figura 2.3. – Bandas de infravermelho para (A) $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**); (B) BmimBr na zona dos $3300\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$.

O espectro de ^{31}P MAS-RMN de **1**, reproduzido na Figura 2.4, apresenta um pico único, localizado a 8.0 ppm (largura do pico a meia altura, $\Delta\nu_{1/2} = 1502\text{ Hz}$) para os cristais e a 8.6 ppm para os pós; o espectro de **2** não apresenta sinal algum. Ambos os compostos possuem caráter paramagnético. No entanto, o composto dimérico tem um menor momento magnético devido ao acoplamento antiferromagnético dos iões Fe^{III} , uma característica comum dos dímeros de Fe^{III} com

pontes μ -O [43,44]. Medidas de susceptibilidade magnética efetuadas com a balança de Evans mostraram esta diferença no momento magnético ($\mu_{\text{eff}} = 2.9 \mu_B$ para o dímero e $5.3 \mu_B$ para o sal monomérico).

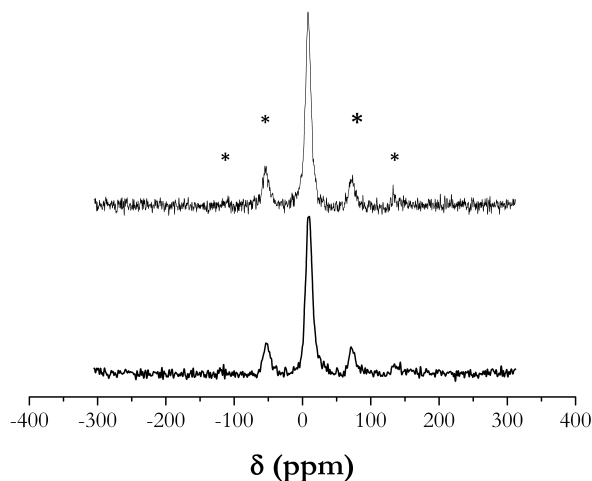


Figura 2.4. – Espectro de ^{31}P MAS-RMN de (1) $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$: (A) fase cristalina; (B) fase amorfa. (*) indica as bandas de rotação.

De notar que o pico do composto **1** se encontra desviado para frequências mais altas e que a largura do pico está consideravelmente maior do que a largura do pico observada para outros tungstofosfatos do tipo Keggin. Segundo a literatura, o espectro de ^{31}P MAS-RMN do ácido tungstofosfórico, $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, apresenta um único pico estreito a -15.6 ppm ($\Delta\nu_{1/2} \approx 30 \text{ Hz}$) [57–61]; no caso do composto $(\text{Bmim})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, o pico localiza-se a -11.5 ppm [11]. O pico observado para o sal de Na^+ do $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ encontra-se a -10.9 ppm ($\Delta\nu_{1/2} \approx 76 \text{ Hz}$) [61] e o do sal de K^+ , a -11.3 ppm . A mudança da posição do pico e o alargamento observado advêm exclusivamente da existência da unidade dimérica presente no composto **1**. A pequena variação dos desvios obtidos para os cristais e pós pode dever-se a contribuições dos diferentes ambientes à volta do anião.

A Figura 2.5 apresenta os espectros de refletância difusa dos compostos **1** a **3**. Tanto o espectro do composto **2** como o do composto **3** revelam-se típicos de aniões $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{n-}$ ($n = \text{P}, \text{Si}$), com bandas na zona dos 250 nm e um ombro a 380 nm, devido a transições de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{W}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Fe}$, respetivamente [45,62]. Já o espectro do composto **1** apresenta bandas perto dos 250 e a 350 nm, com um ombro a 412 nm, mais uma vez atribuíveis a transições de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{W}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Fe}$. A banda a 350 nm costuma encontrar-se em complexos de dímeros de ferro e indica uma geometria angular da ligação $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ [44]. As três bandas menos intensas, que se observam na região do visível a 450, 521 e 618 nm, podem-se atribuir a transições do campo ligando que ganham intensidade ou por combinação com as transições de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ da região do UV-próximo ou então por um mecanismo de permuta e indicam, mais uma vez, uma geometria angular da ligação $\text{Fe} - \text{O} - \text{Fe}$ [44].

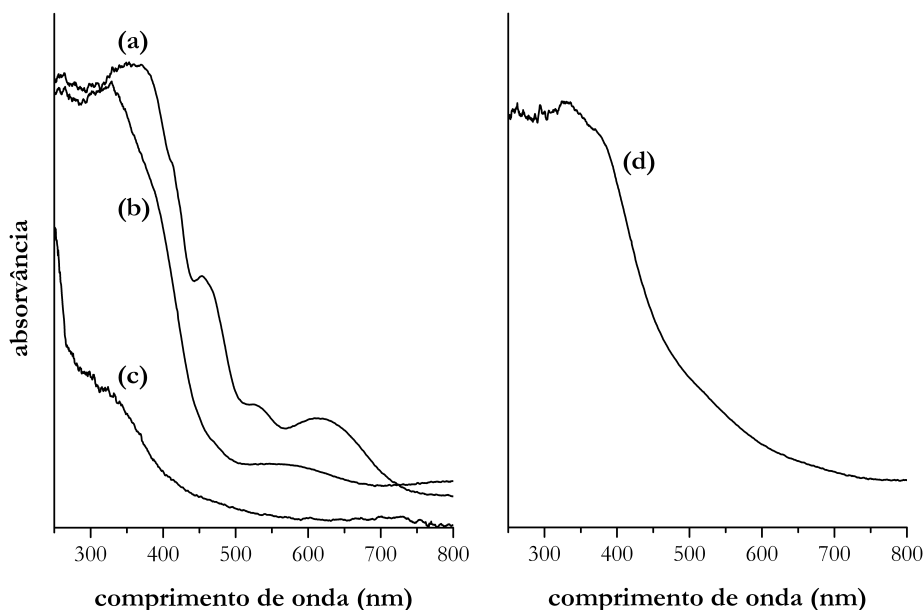


Figura 2.5. – Espectros de refletância difusa de (a) $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**), fase cristalina; (b) $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**); (c) $(\text{Bmim})\text{Br}$ e (d) $(\text{Bmim})_5[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**).

Os compostos sintetizados não se dissolvem na maior parte dos solventes comuns e apresentam alguma solubilidade em dimetilsulfóxido, acetonitrilo e água quente ($T > 85^\circ\text{C}$). O espectro de RMN em solução pode indicar a presença dos cátions orgânicos ou dos aniões. As medições de RMN de ^1H (Figura 2.6) em dimetilsulfóxido deuterado ($\text{dms}\text{-d}_6$) permitiram identificar a parte orgânica em todos os compostos preparados, com picos relativamente largos a 0.95, 1.28, 1.38 ppm e 1.76 ppm, correspondentes ao grupo substituinte butilo, e dois envelopes largos, a 4.09 ppm e a 7.78 ppm, devido ao grupo metileno que se encontra ligado ao azoto do anel e aos prótons aromáticos H-C(4) e H-C(5), respectivamente. O pico correspondente ao substituinte metilo e que se costuma observar na zona dos 4 ppm, estava coberto pelo pico da água. Os espectros obtidos estão de acordo com o encontrado na literatura [56,63–66], com a ressalva de que os multipletos esperados não se encontraram resolvidos, provavelmente devido à presença de polioxoaniões com Fe^{III} . O espectro de ^{31}P de RMN de **1** no mesmo solvente apresentou um único pico, a 8.6 ppm, indicativo da presença da unidade inorgânica. No entanto, este valor está desviado dos valores encontrados na literatura [47,67], possivelmente devido à utilização de um solvente diferente. Para o composto **2** não se observaram picos em soluções de concentração até 5.0×10^{-3} M.

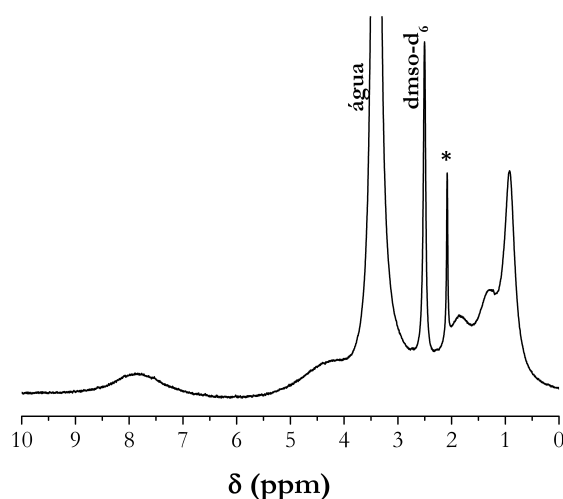


Figura 2.6. – Espetro de RMN de ^1H do $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2). (*) designa uma impureza do solvente.

Estudou-se também o comportamento electroquímico dos compostos **1** e **2**, por colocação destes num eléctrodo de pasta de carbono (CPE). Para tal, misturou-se grafite, óleo mineral e o composto (tal como descrito na parte experimental), num almofariz de ágata, colocando de seguida esta pasta na cavidade oca de um eléctrodo BAS MF-2010 com 3 mm de diâmetro. Por fim, passou-se o eléctrodo assim preparado numa folha de papel limpa, de modo a se obter uma superfície lisa.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os compostos dimérico e monomérico através de eléctrodos de pasta de carbono modificados com os materiais **1** e **2** apresentam três pares de ondas quasi-reversíveis (Figura 2.7), atribuíveis a processos redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ e $\text{W}^{\text{VI}}/\text{W}^{\text{V}}$, tal como o descrito para o PW_{11}Fe em soluções aquosas ácidas [45,68].

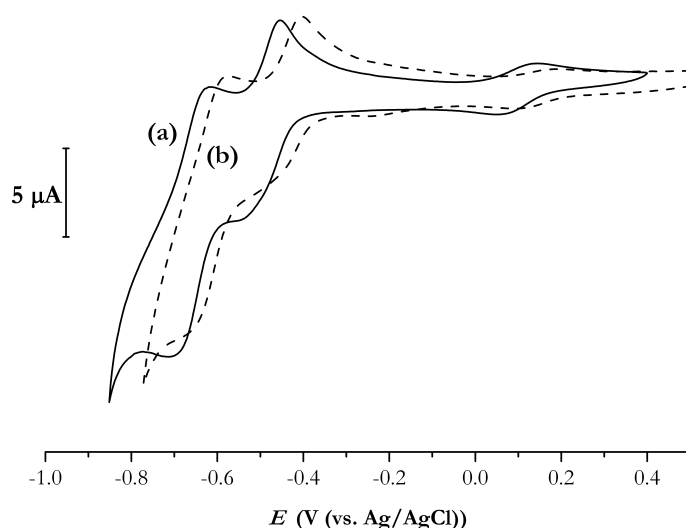


Figura 2.7. – Voltamograma cíclico de (a) $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1) e (b) $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2), em eléctrodo de pasta de carbono, obtido numa solução a $\text{pH} = 2.0$, tamponizada com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$. Velocidade de varrimento = $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Atribuiu-se ao par $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ o processo redox monoelétrônico que ocorre a potenciais positivos. Este processo aparece a $E_{1/2} = (E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}})/2 = 100 \text{ mV}$, com $|\Delta E_p| = |E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}| = 66 \text{ mV}$ para o composto **1**, nas condições indicadas na Figura 2.7 e a $E_{1/2} = 148 \text{ mV}$ ($|\Delta E_p| = 71 \text{ mV}$) para o composto **2**. A presença de uma onda quasi-reversível $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ no voltamograma cíclico de **1** indica que, para a escala de tempo eletroquímica, se observa a unidade $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--O--Fe}^{\text{II}}$. Os dois processos dieletrônicos localizados a potenciais negativos, e referentes ao par redox $\text{W}^{\text{VI}}/\text{W}^{\text{V}}$ aparecem a -479 e -662 mV para **1** e -429 e -620 mV para **2**. Para estes processos, observou-se um $|\Delta E_p|$ de 42, 44, 43 e 45 mV, respectivamente. Estas observações indicam que o composto **2** apresenta potenciais redox ligeiramente desviados para valores mais altos, quando comparados com os obtidos para **1**, o que sugere que o composto dimérico, para as condições experimentais estudadas, tenha uma maior resistência à redução que o monomérico. Tal encontra-se de acordo com o esperado, devido à maior carga do anião dimérico. Os valores obtidos para o $E_{1/2}$ para o composto **2** estão também desviados para valores mais positivos, quando comparados com os valores conhecidos da literatura para o mesmo anião, tanto em solução aquosa, como em eléctrodos modificados e medidos a um pH comparável [20,68–71]. Este deslocamento tem a ver com a presença do catião Bmim^+ , tendo-se já observado a mesma tendência em medições efetuadas para outros polioxometalatos dissolvidos em líquidos iónicos contendo o catião Bmim^+ [13,27,37]. Mariotti *et al.* justificam este comportamento com a maior facilidade do catião Bmim^+ em estabilizar formas reduzidas dos polioxoaniões estudados através de um mecanismo de agregação iónica [13].

Tentou-se por várias vezes fazer o estudo do sinal eletroquímico com a variação da velocidade de varrimento. No entanto, tal estudo veio revelar um eléctrodo instável com um tempo de vida bastante curto (2-3 horas), tendo-se observado a degradação do eléctrodo apenas com o estudo da influência da velocidade de varrimento no sinal electroquímico tal como medido por voltametria cíclica (Figura 2.8).

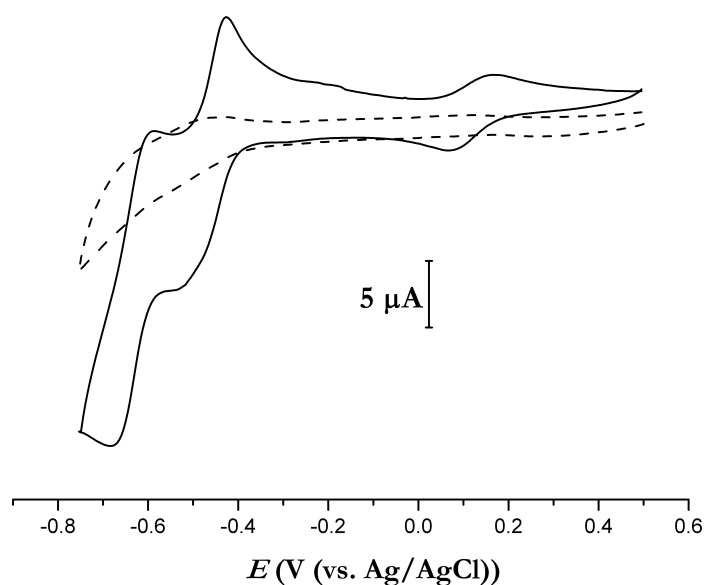


Figura 2.8. – Voltamogramas cíclicos obtidos para o composto **1**, após o primeiro conjunto de multi-ciclos (a azul) e após o estudo do sinal electroquímico com a velocidade de varrimento (a vermelho). Velocidade de varrimento = 100 mV.s^{-1} .

2.2.2 Morfologia e estudos por difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X de pós obtidos após a precipitação dos compostos **1** a **3**, revelaram que os pós obtidos por precipitação dos polioxoaniões $XW_{11}Fe$ ($X = P, Si$) e $[(PW_{11}O_{39}Fe)_2O]^{10-}$ apresentam um carácter pouco cristalino. Em todos os casos, os difratogramas obtidos apresentam duas zonas distintas: uma a 2θ entre 4 e 10° com picos relativamente intensos e largos e uma outra, a valores de $2\theta > 10^\circ$, em que se pode observar um traçado com pouca definição, típico de um composto amorfo (Figura 2.9 e Figura 2.10), tal como se observa frequentemente para compostos obtidos por precipitação rápida. Interessantemente, o difratograma relativo ao polianião de Si (Figura 2.10) apresenta um conjunto bem resolvido de picos intensos a $4^\circ < 2\theta < 10^\circ$. Este tipo de padrão tinha-se já encontrado para os sais de $Bmim^+$ do polioxoaniões $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$, $M = W, Mo$ [17].

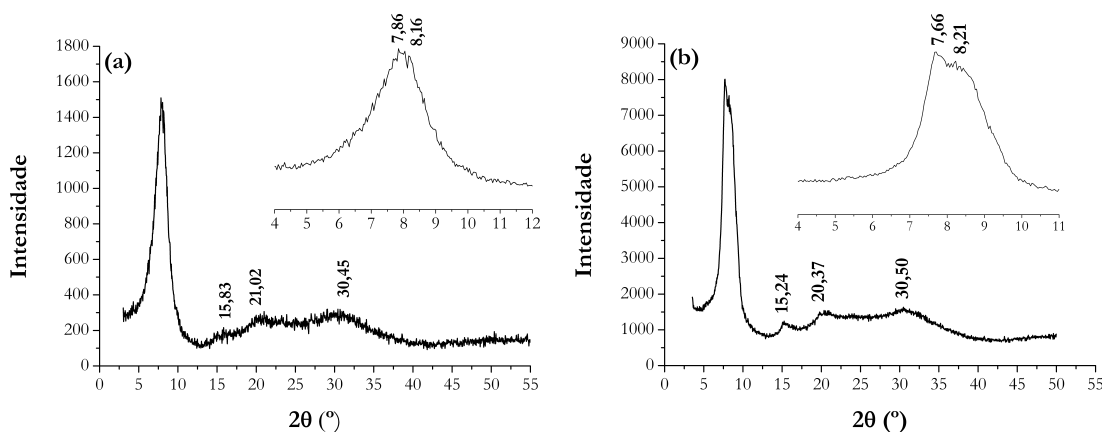


Figura 2.9. – Difratogramas de pós de (a) $(Bmim)_4[PW_{11}O_{39}Fe^{III}(H_2O)] \cdot H_2O$ (2) e (b) $(Bmim)_{10}[(PW_{11}O_{39}Fe^{III})_2O] \cdot 0.5H_2O$ (1).

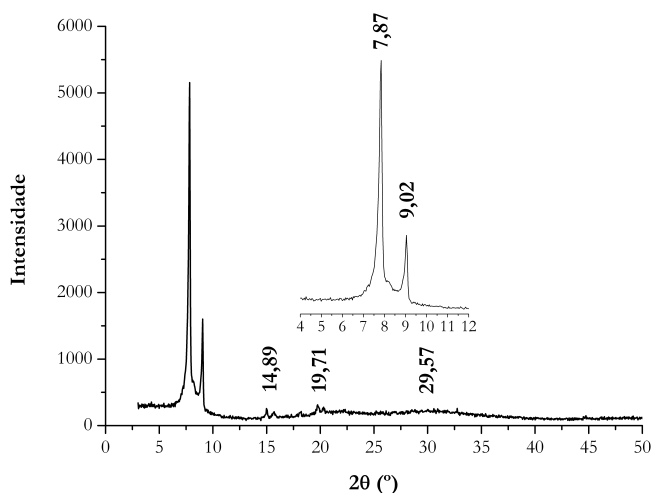


Figura 2.10. – Difratograma de pós obtido para o composto $(Bmim)_5[SiW_{11}O_{39}Fe^{III}(H_2O)] \cdot 4H_2O$ (3).

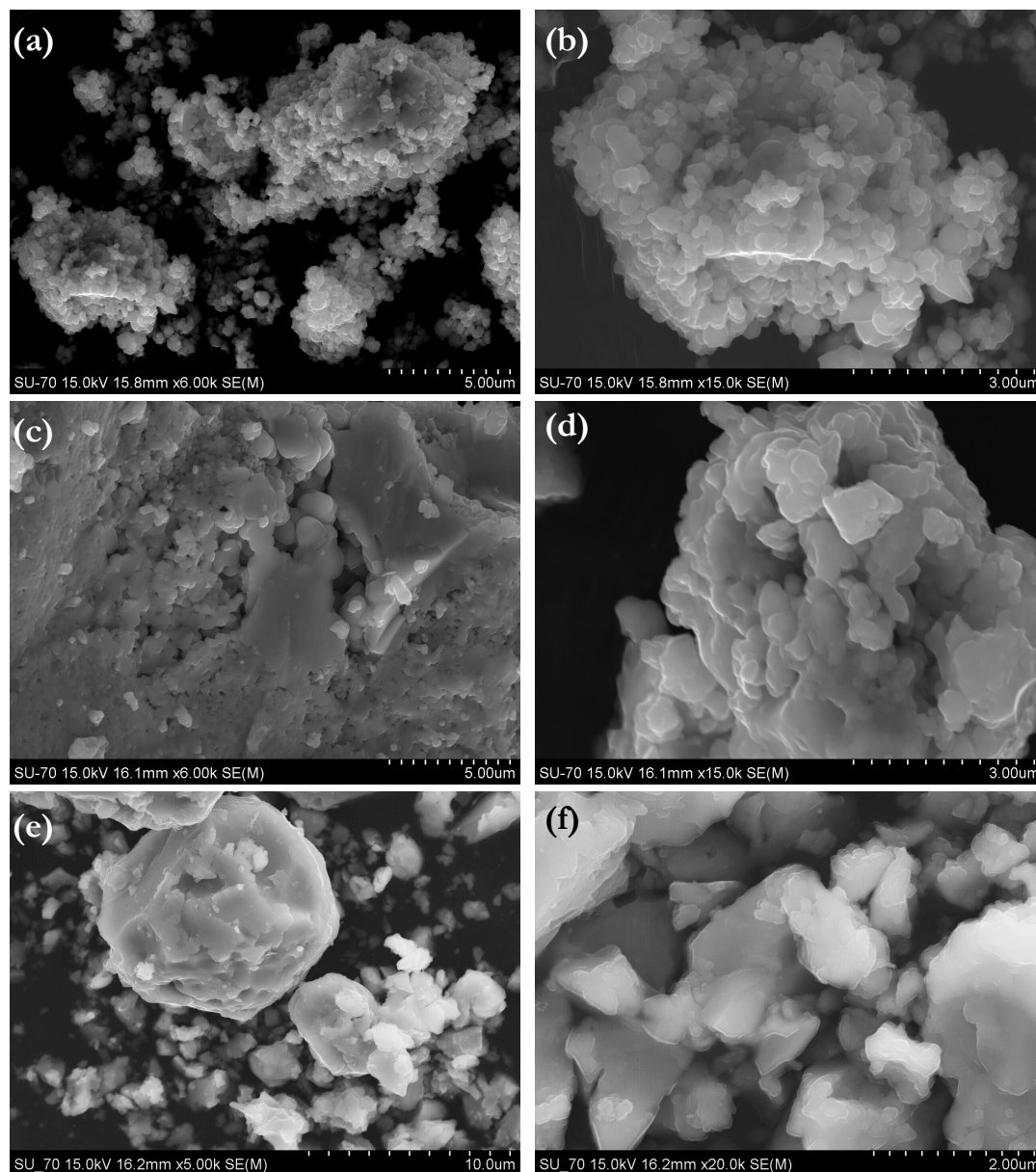


Figura 2.11. – Imagens, obtidas por microscopia eletrônica de varrimento dos compostos (a) e (b) $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1); (c) e (d) $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2); (e) e (f) $(\text{Bmim})_5[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3) após precipitação.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varrimento após a deposição de uma pequena quantidade de cada um dos compostos numa fita adesiva de carbono, permitiu observar a existência de partículas aproximadamente esféricas, no caso do composto **1**, ou irregulares (Figura 2.11), para os restantes compostos, e dimensões variáveis (70-400 nm) que coalesceram para formar agregados de forma irregular. A técnica alternativa da deposição de uma suspensão etanólica contendo os compostos em estudo não permitiu obter melhores resultados.

A posterior redissolução e precipitação de **1** permitiu a obtenção de pequenos cristais verdes (Figura 2.12) através do lento arrefecimento de uma solução aquosa a 85-90 °C ou por precipitação lenta a partir de uma solução de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (4/1). Em ambos os casos, conseguiu-se obter material com qualidade suficiente para caracterizar por difração de raios-X de monocristal (Tabela 2.3)

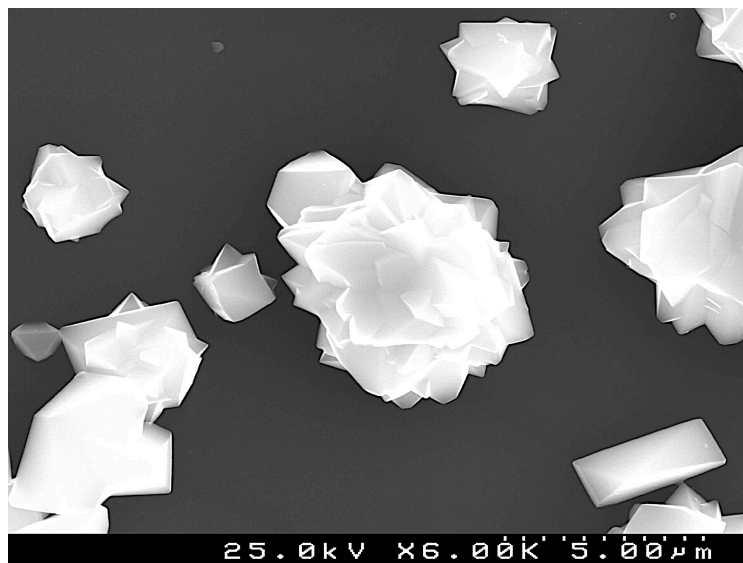


Figura 2.12. – Imagem, obtida por microscopia eletrônica de varrimento, dos cristais obtidos por arrefecimento lento de uma solução aquosa de 1.

Tabela 2.3. – Dados cristalográficos e parâmetros de refinamento do cristal
(Bmim)₁₀[(PW₁₁O₃₉Fe)₂O] 0.5H₂O (1).

Fórmula empírica	C ₈₀ H ₁₅₁ Fe ₂ N ₂₀ O _{79.5} P ₂ W ₂₂	
Peso molecular	6883.55	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	
Dimensões da célula unitária	<i>a</i> = 28.3677(9) Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	<i>b</i> = 20.1004(6) Å	$\beta = 117.952^\circ$
	<i>c</i> = 28.6804(9) Å	$\gamma = 90.00^\circ$
<i>V</i> (Å ³)	14445.8(8)	
<i>Z</i>	4	
Densidade calculada (Mg m ⁻³)	3.165	
Coefficiente de absorção / (mm ⁻¹)	17.749	
Número de reflexões colectadas	318973	
Reflexões únicas, [<i>R</i> _{int}]	32000 [0.0873]	
Índices <i>R</i> finais		
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> > 2σ <i>I</i>]	0.0402, 0.0739 [22951]	
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (de todos os dados)	0.0662, 0.0747	

A unidade assimétrica (Figura 2.13) destes cristais consiste em um anião [(PW₁₁O₃₉Fe)₂O]¹⁰⁻, dez catiões Bmim⁺ e uma molécula de água com uma ocupação de 0.5. Encontraram-se alguns átomos de W desordenados (cinco átomos) que se refinaram para duas posições; observaram-se também alguns átomos pertencentes ao catião desordenados, que se refinaram tal como descrito na secção experimental.

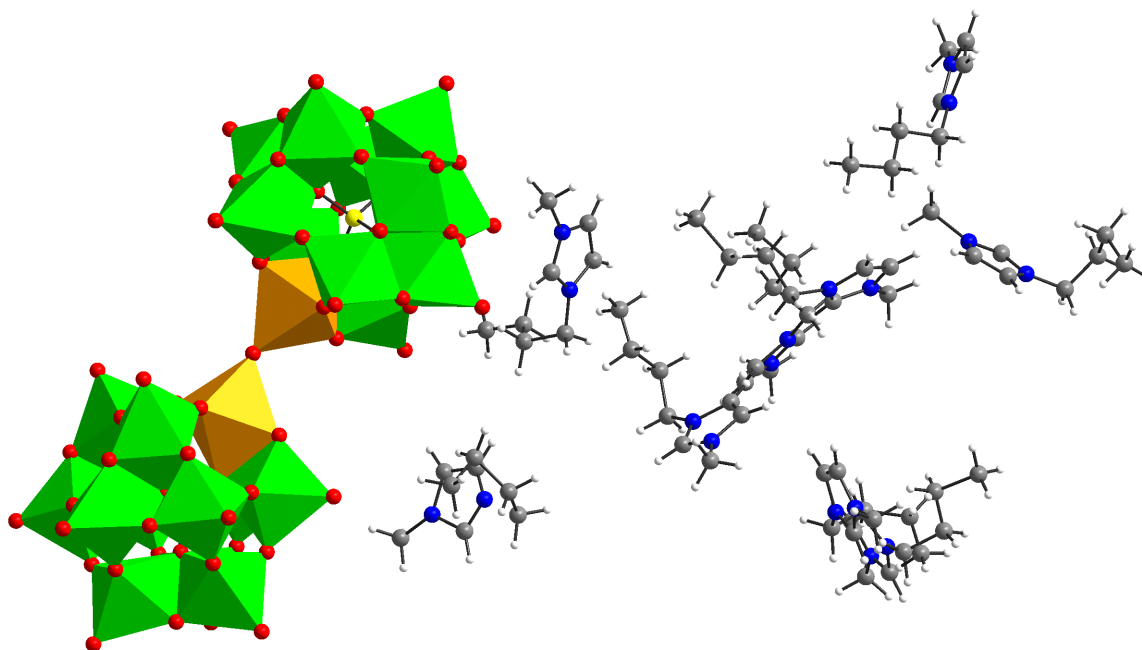


Figura 2.13. – Unidade assimétrica do $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, Esquema de cores: C, cinzento; N, azul; O, vermelho; H, branco; P, amarelo. As unidades WO_6 and FeO_6 aparecem representadas como octaedros verdes e amarelos, respetivamente.

Apesar de se encontrarem frequentemente estruturas de aniões Keggin mono-substituídos desordenadas, tal deve-se à elevada simetria da unidade de Keggin e às características geométricas quase idênticas da posição onde se encontra o metal substituinte quando comparadas com as características geométricas relativas às onze posições dos átomos de W. Daqui advém que a posição do metal substituído se torna particularmente difícil de encontrar, o que resulta numa estrutura desordenada [72]. Ora a desordem encontrada neste caso para a estrutura aniónica limita-se a alguns átomos de W e o metal de transição substituinte aparece identificado numa posição única, o que faz desta estrutura bastante menos desordenada que o que se encontra amiúde na literatura.

A comparação do difratograma de pós obtido para os cristais coincide com o difratograma de pós obtido por simulação a partir da solução determinada por refinamento de monocristal (Figura 2.14).

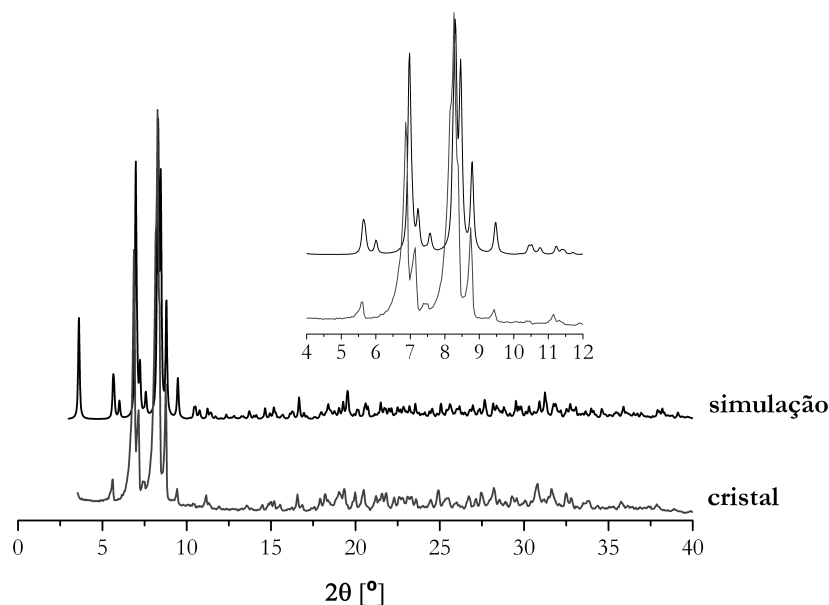


Figura 2.14. – Comparação do difratograma de pós obtido experimentalmente para os cristais de (1) com o difratograma simulado, obtido a partir da resolução da estrutura cristalina.

A Figura 2.15 apresenta uma vista em perspectiva do complexo aniônico, bem como da notação adoptada na descrição da estrutura. Os aniões diméricos formam-se a partir de duas subunidades $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}]^{4-}$ ligadas por uma ponte $\text{Fe} - \mu\text{O} - \text{Fe}$. Estas subunidades estão posicionadas de tal modo que se observa uma rotação de uma em relação à outra, com um ângulo de torção $\text{O}(4)-\text{Fe}(1)\dots\text{Fe}(2)-\text{O}(9)$ de $-33.7(3)^\circ$.

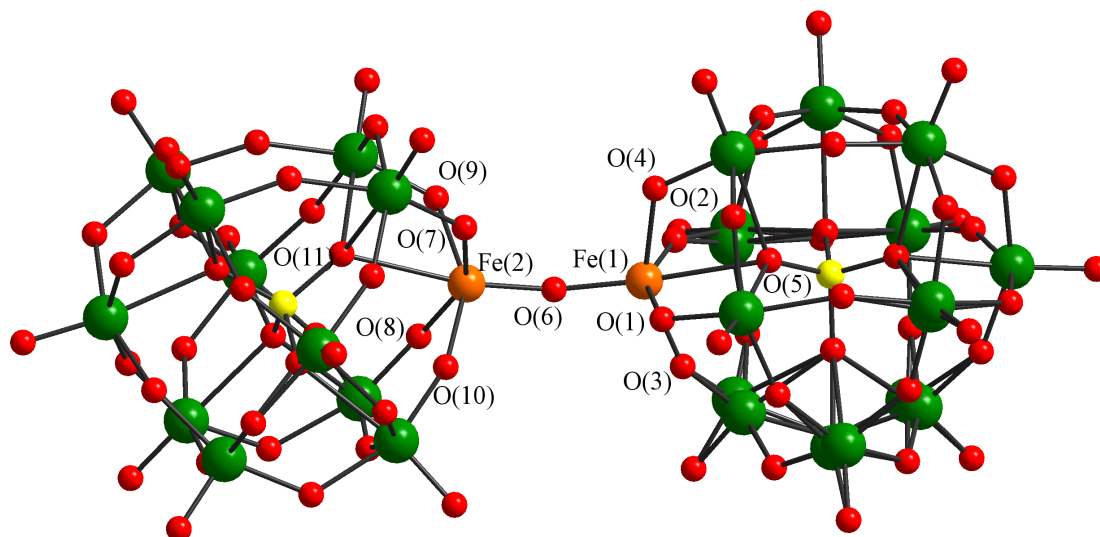


Figura 2.15. – Estrutura molecular do dímero $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe})_2\text{O}]^{10-}$. Esquema de cores: O, vermelho; Fe, laranja; P, amarelo e W, verde.

Cada uma destas subunidades independentes tem a estrutura de Keggin esperada, com onze octaedros distorcidos WO_6 ligados por vértices ou arestas e um átomo central de fósforo rodeado

por quatro átomos de oxigénio num arranjo tetraédrico ordenado. As distâncias e os ângulos encontrados para a estrutura de Keggin estão dentro dos valores esperados [73]. Cada centro Fe^{III} possui um ambiente octaédrico distorcido, com o plano equatorial definido pelos quatro átomos de oxigénio (e ligados a átomos de W) e distâncias entre os 1.991(8) e 2.016(7) Å. Nas posições axiais, encontram-se dois átomos de oxigénio, um pertencente à unidade tetraédrica PO_4 e o outro à ponte $\mu\text{-O}$. As distâncias e os ângulos da esfera de coordenação do Fe^{III} estão indicados na Tabela 2.4. Um dos centros de ferro apresenta distâncias axiais $\text{Fe} - \text{O}$ de 1.788(7) Å e 2.564(5) Å, com um ângulo axial $\text{O} - \text{Fe} - \text{O}$ de 168.63(3)°, ao passo que o segundo Fe tem como distâncias correspondentes 1.774(8) Å e 2.590(6) Å, e um ângulo de 170.9(3)°. A ponte $\text{Fe} - \mu\text{O} - \text{Fe}$ tem um ângulo de 159.9(5)°, a que corresponde uma distância intermolecular $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ de 3.507(2) Å, em linha com o que se conhece para dímeros de Fe [44,74].

Tabela 2.4. – Alguns comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) envolvendo os centros de Fe^{III} do composto $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1).

Comprimentos de ligação			
Fe(1)-O(1)	2.008(7)	Fe(2)-O(7)	2.011(7)
Fe(1)-O(2)	1.999(8)	Fe(2)-O(8)	2.016(7)
Fe(1)-O(3)	1.996(7)	Fe(2)-O(9)	1.993(7)
Fe(1)-O(4)	1.994(8)	Fe(2)-O(10)	2.006(7)
Fe(1)-O(5)	2.564(5)	Fe(2)-O(11)	2.590(6)
Fe(1)-O(6)	1.788(7)	Fe(2)-O(6)	1.774(7)
Ângulos de ligação			
O(1)-Fe(1)-O(4)	87.8 (3)	O(7)-Fe(2)-O(9)	83.1(3)
O(1)-Fe(1)-O(3)	87.0 (3)	O(7)-Fe(2)-O(10)	88.1(3)
O(2)-Fe(1)-O(3)	88.2(3)	O(8)-Fe(2)-O(10)	86.3(3)
O(2)-Fe(1)-O(4)	83.7(3)	O(8)-Fe(2)-O(9)	87.1(3)
O(4)-Fe(1)-O(6)	105.5(3)	O(8)-Fe(2)-O(6)	103.1(3)
O(6)-Fe(1)-O(1)	101.4(3)	O(6)-Fe(2)-O(10)	104.9(3)
O(2)-Fe(1)-O(5)	82.8(3)	O(7)-Fe(2)-O(11)	82.0(3)
O(5)-Fe(1)-O(4)	82.3(3)	O(11)-Fe(2)-O(9)	81.0(3)
O(5)-Fe(1)-O(6)	168.6(3)	O(11)-Fe(2)-O(6)	170.9(3)

No empacotamento cristalino do $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (Figura 2.16), observam-se interações não covalentes, como as pontes de hidrogénio $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{água}}$, com distâncias entre os 2.44(4) e 3.29(3) Å e $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}_{\text{POM}}$, com distâncias que variam entre os 2.87(2) e 3.49(3) Å, que podem desempenhar um papel na estabilização da rede cristalina. De notar que estas interações $\text{C}-\text{H} \cdots$ anião aparecem frequentemente em líquidos iónicos contendo cationes imidazólio [5,75]. Já as pontes de hidrogénio convencionais encontram-se ausentes, com a excepção das estabelecidas entre a molécula de água e o POM.

As distâncias e ângulos medidos para o composto **1** estão em linha com o divulgado para o $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe})_2\text{O}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [49]. Pode-se assim afirmar que as características estruturais do anião dimérico se mantêm para estes dois compostos, independentemente dos cationes utilizados.

Até ao momento, não se encontraram outros polioxometalatos com uma monoponte Fe–O–Fe para além do anião $[(PW_{11}O_{39}Fe)_2O]^{10-}$ que estivessem caracterizados cristalograficamente. Existem na literatura relatos de outros polioxotungstatos diméricos contendo Fe descritos, mas com pontes Fe–O(H)–Fe [76–81]. Apesar do volume dos ligandos polioxotungstato que se encontram coordenados ao centro Fe^{III} , continuam-se a observar as características que se costumam encontrar para outros complexos de ferro com pontes μ -oxo [44,82]:

- i) o ângulo Fe–O–Fe do anião dimérico está dentro do intervalo indicado na literatura (entre 139 e 180 °);
- ii) a distância intermolecular $Fe \cdots Fe$ mantém-se dentro do esperado;
- iii) a influência *trans* do ligando μ -oxo, que se costuma observar frequentemente para este tipo de complexos, manifesta-se em distâncias Fe–O(P) longas (de 2.563 e 2.592 Å).

Todas estas características estão relacionadas com a existência de ligações deslocalizadas dentro do centro Fe–O–Fe [44]

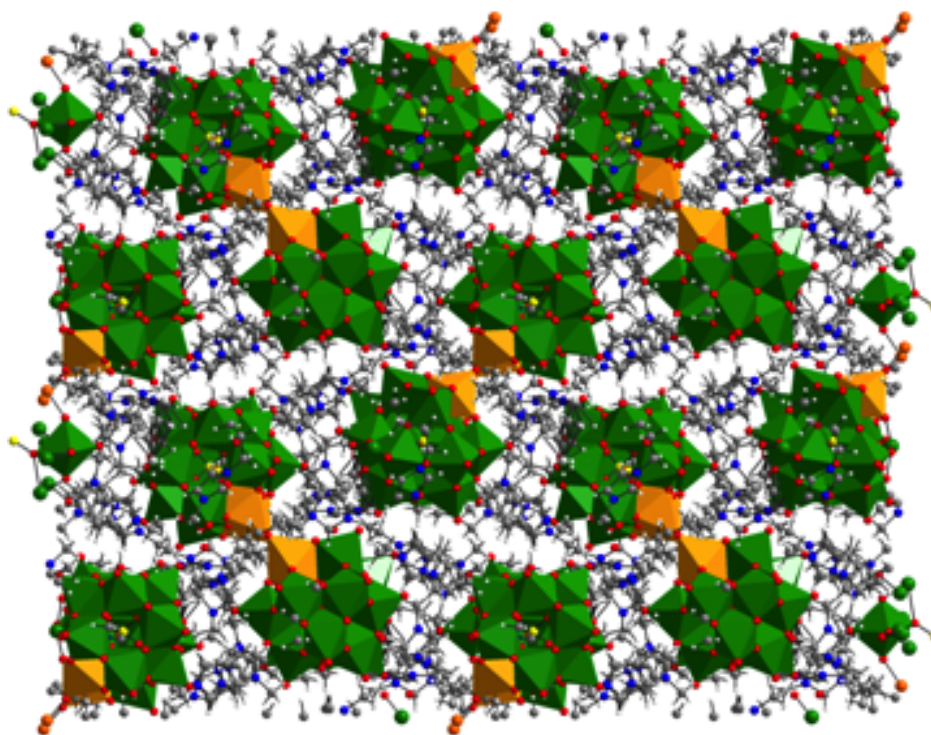


Figura 2.16. – Empacotamento cristalino de $(Bmim)_{10}[(PW_{11}O_{39}Fe)_2O] \cdot 0.5H_2O$ (3), segundo a direção cristalográfica [001].

2.2.3 Estabilidade térmica

O conteúdo de água de hidratação dos compostos determinou-se a partir de análise termogravimétrica, com base nas perdas de massa observadas até 150 °C. A partir dos termogramas

obtidos, deduziu-se que a decomposição se inicia a uma temperatura de 300 °C para os materiais **1** e **3** e 350 °C para **2**. Estes resultados concordam com o observado para outros sais de Bmim^+ [83,84]. A parte orgânica do $(\text{Bmim})_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ começa a decompor-se a 300 °C [12], mas o sal $(\text{Bmim})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ revelou-se estável até aos 400 °C [9,24]. A decomposição terminou a 600-650 °C (*vide* Figura 2.17) (perdas de massa de 21.12, 18.60 e 22.58% para os compostos **1**, **2** e **3**, respetivamente) com a conversão dos compostos numa mistura dos óxidos correspondentes.

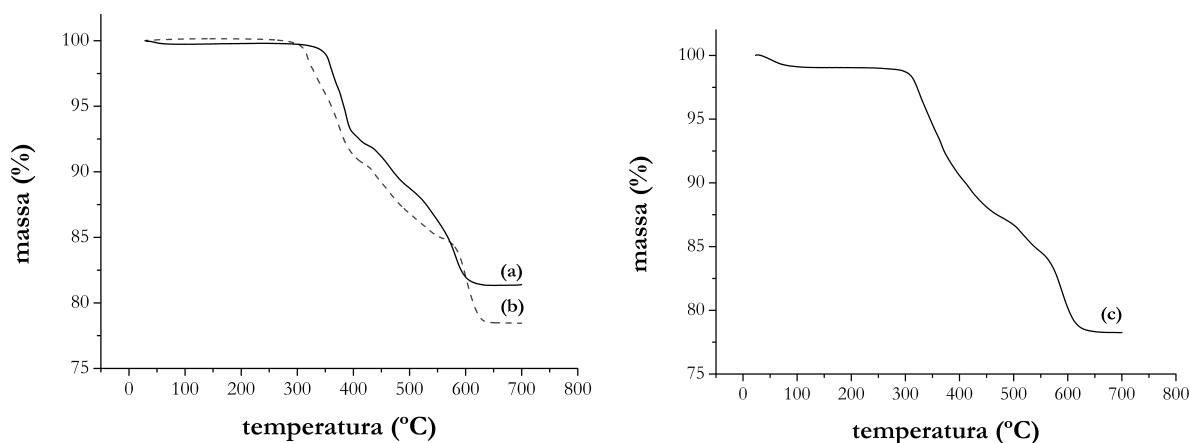


Figura 2.17. – Termogramas de (a) $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2**); (b) cristais de $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**); (c) $(\text{Bmim})_5[(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O}))_4\text{H}_2\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**3**).**

As medições de DSC para os compostos **1** e **2** (Figura 2.18) apresentaram picos exotérmicos fortes centrados a cerca de 375 °C e picos endotérmicos fracos na região dos 300 a 370 °C, atribuídos à decomposição ao ar dos cátions orgânicos, seguido da destruição final dos aniões. O pico exotérmico encontrado a 274 °C para o composto **1**, mas ausente para o composto **2**, atribuiu-se à quebra da ponte $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$ do polioxoanião dimérico, tal como evidenciado nos estudos que se descrevem a seguir. Um comportamento idêntico encontra-se descrito para o heteropoliácido $\text{H}_8[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Ti})_2\text{O}]$ [85]. No seu conjunto, as análises térmicas efetuadas demonstram que **1** apresenta uma menor resistência térmica que os restantes compostos preparados.

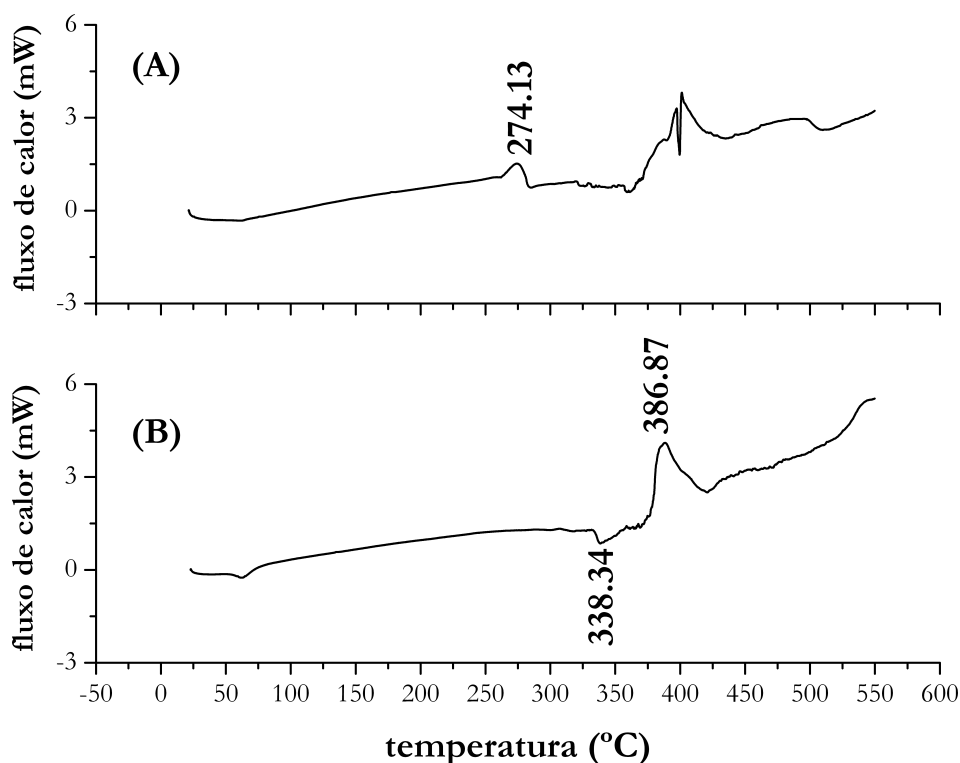


Figura 2.18. – Resultados de DSC para os compostos (a) $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1) e (b) $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

Efetuuou-se ainda a queima dos compostos **1** e **2** numa mufla, tendo-se recolhido, a cada 25 °C e no intervalo entre os 100 e os 550 °C, amostras que se analisaram por espectroscopia de absorção de infravermelho. O espectro de infravermelho de **1** após aquecimento a 250 °C apresentava-se ainda idêntico ao do composto inicial; no entanto, os espectros obtidos de amostras submetidas a temperaturas superiores, apresentavam uma sequência de alterações nos polioxoaniões (Figura 2.19). Assim, o espectro obtido após aquecimento a 275 °C não apresenta as duas bandas atribuídas ao alongamento assimétrico da ligação P – O (a 1090 e 1056 cm^{-1}) ou o conjunto de bandas na região dos 700-810 observados para o composto dimérico. Pelo contrário, este espectro revelou-se idêntico ao do composto **2** aquecido à mesma temperatura, com apenas uma banda para a $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$ a 1063 cm^{-1} . No seu conjunto, as alterações observadas para **1** indiciam a quebra da ligação Fe–O–Fe.

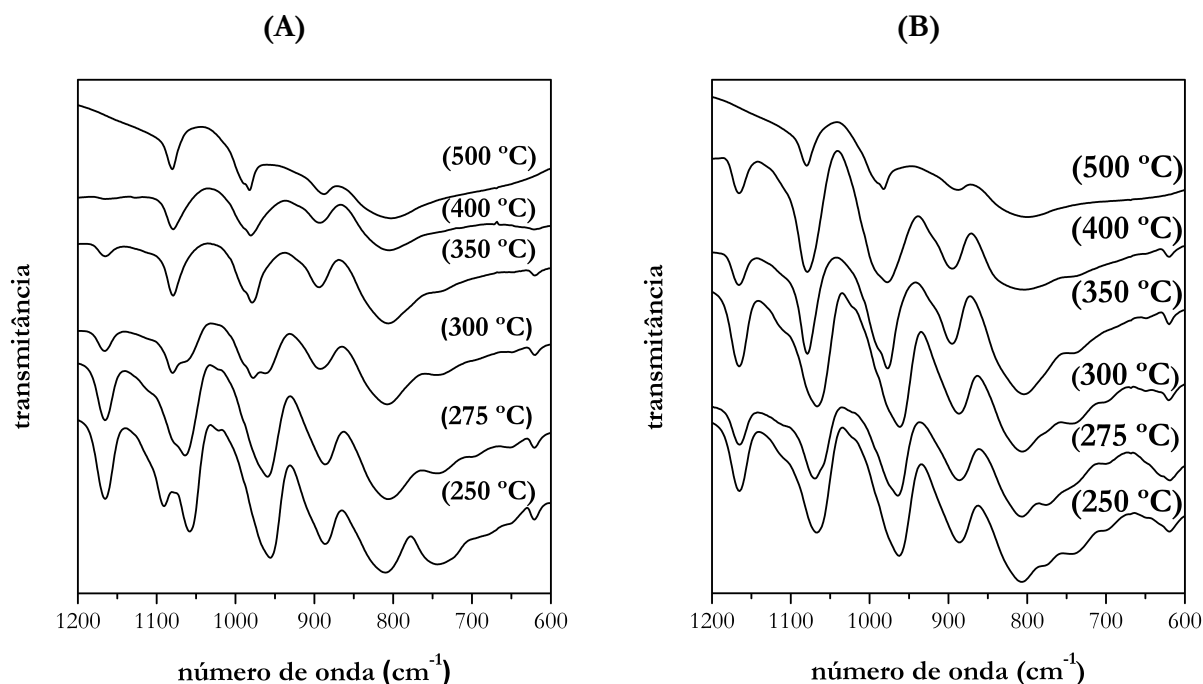


Figura 2.19. – Espectros de infravermelho do composto (A) (Bmim)₁₀[(PW₁₁O₃₉Fe^{III})₂O] · 0.5H₂O (1) e (B) (Bmim)₄[PW₁₁O₃₉Fe^{III}(H₂O)] · H₂O aquecido a diferentes temperaturas.

O espectro de **1** após aquecimento a 300 °C apresenta apenas uma banda a 1078 cm⁻¹, sugerindo que o anião PW₁₁Fe se transformou, se não totalmente pelo menos parcialmente, na estrutura completa [PW₁₂O₄₀]³⁻. Os espectros de amostras aquecidos a temperaturas entre os 350 e os 450 °C, apenas indicavam a presença deste anião, com quatro bandas de forte intensidade a 1078, 981, 892 e 805 cm⁻¹, tal como se observa para o espectro do (Bmim)₃[PW₁₂O₄₀] à temperatura ambiente [9,11,24]. Um estudo idêntico efectuado para **2**, mostra que o anião monomérico não sofre nenhuma alteração perceptível com um aquecimento até 275 °C, mas reverte para a estrutura [PW₁₂O₄₀]³⁻ a temperaturas iguais ou superiores a 350 °C. Mais uma vez, este comportamento explica-se com a remoção do centro de Fe^{III} da unidade inorgânica monomérica e a sua conversão em [PW₁₂O₄₀]³⁻. Comportamentos idênticos estão descritos na literatura para os compostos [(CH₃)₄N]_n[PW₁₁O₃₉M] (M = Mn^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, Ni^{II} e n = 5; M = Fe^{III} e n = 4) [50], (NH₄)₄[P Mo₁₁FeO₃₉] [86] e H₅[PW₁₁O₄₀Ti] [85]. Esta transformação permaneceu indetectável nos estudos de DSC, provavelmente por os sinais correspondentes se encontrarem mascarados pelos sinais devidos à decomposição dos catiões. Os espectros obtidos para **1** e **2** a 500 °C indicam que estes compostos já se tinham parcialmente decomposto numa mistura de óxidos.

Os mesmos espectros não permitiram obter detalhes sobre a decomposição dos catiões orgânicos durante o tratamento térmico. No entanto, a banda a 1165 cm⁻¹, devido a vibrações do anel imidazólio apenas se encontra totalmente ausente com aquecimentos superiores a 400 °C.

2.2.4 Propriedades magnéticas do $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe})_2\text{O}]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1)

A Figura 2.20 apresenta os dados de susceptibilidade DC obtidos para o composto 1 utilizando um magnetômetro SQUID, com um campo aplicado de 1 kOe para temperaturas entre os 5 e os 300 K.

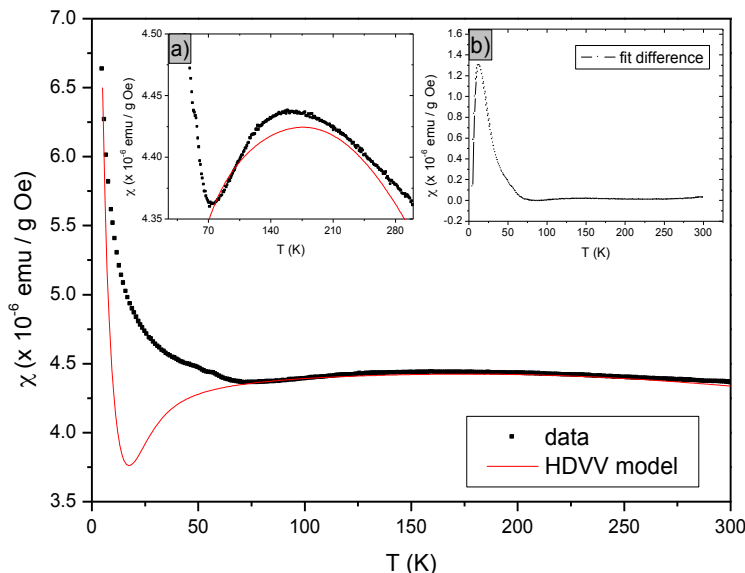


Figura 2.20. – Dados da susceptibilidade magnética e ajuste segundo o modelo HDVV (ver texto). Anexo (a) apresenta a diferença entre os dados colectados e a análise experimental e o anexo (b) mostra o valor máximo da susceptibilidade a ~ 160 K.

A aplicação do modelo de Heisenberg–Dirac–van Vleck (HDVV) aos dados experimentais de susceptibilidade magnética, permitiu encontrar um Hamiltoniano $\hat{H} = -J \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$, $S_1=S_2=5/2$ [87], bem como uma contribuição paramagnética atribuída a monómeros de Fe e a paramagnetismo independente da temperatura. Encontrou-se um valor $\sim -35 \text{ cm}^{-1}$ para o parâmetro de acoplamento magnético J , obtido a partir do máximo de susceptibilidade observado a ~ 160 K (Figura 2.20, anexo (a)). No entanto, o valor encontrado está muito abaixo do observado para este tipo de compostos [44,88], bem como muito abaixo do valor esperado, tendo em conta o ângulo Fe–O–Fe e as distâncias Fe–O observadas na estrutura cristalina.

Do anteriormente exposto, resulta que o ajuste efetuado não satisfaz. Para além disso, o resíduo de esta análise preliminar (Figura 2.20, anexo (b)) apresenta um pico bem definido a cerca de 15 K, o que levanta a hipótese da existência de uma interação antiferromagnética fraca adicional [89]. Assim, reinterpretaram-se os dados experimentais considerando agora duas interações antiferromagnéticas distintas, uma relativa à espécie dimérica principal, o μ -oxo dímero de Fe $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe})_2\text{O}]^{10-}$ e a outra com um valor pequeno de J ($\sim 15 \text{ cm}^{-1}$). A Figura 2.21 apresenta os valores experimentais, bem como o novo ajuste.

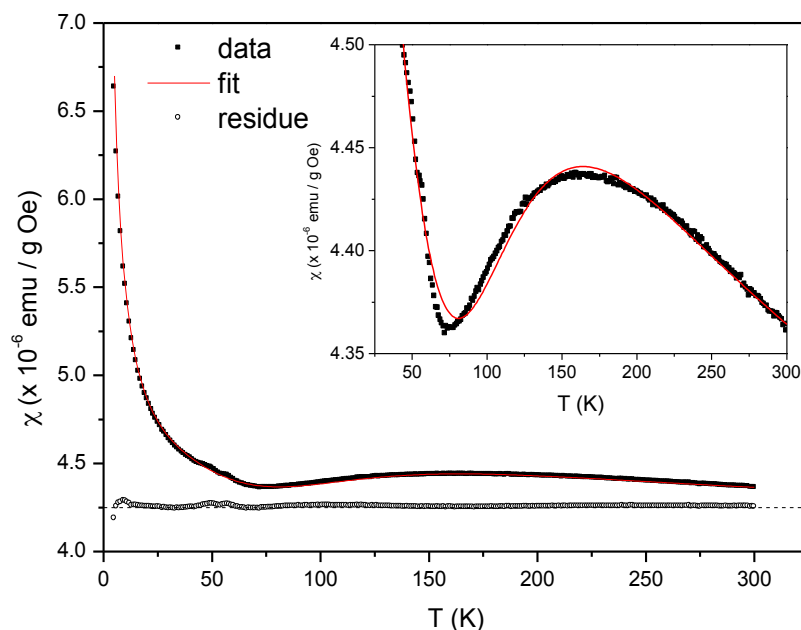


Figura 2.21. – Dados de susceptibilidade magnética e o ajuste feito com base no modelo HDVV, considerando duas interações antiferromagnéticas, bem como o resíduo encontrado para o ajuste efetuado. O anexo apresenta uma expansão para as temperaturas mais altas.

Este novo ajuste permitiu obter valores de J de -252 cm^{-1} e -9.73 cm^{-1} , com $g = 2$ e uma quantidade residual de íons Fe (0.4%) paramagnéticos (monômero). Têm-se encontrado este tipo de impurezas em vários sistemas de Fe diméricos [49,81,82]. Apenas 4.2% dos íons de Fe estão no estado antiferromagnético mais fraco. O valor mais alto de J está de acordo com o modelo de Weihe e Güdel [88], bem como os valores normalmente encontrados na bibliografia para sistemas com íons de Fe de spin alto acoplados antiferromagneticamente por pontes de μ -oxo [44], ao passo que o valor mais pequeno de J compara bem com o observado em interações magnéticas interdímeros. No entanto, o estudo de monocristais de **1** não encontrou nenhuma prova desta interação.

2.2.5 Equilíbrio monômero/dímero em soluções $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$

As tentativas para identificar / caracterizar os compostos **1** e **2** em solução acabam por esbarrar no estabelecimento de um equilíbrio monômero-dímero que impede a identificação inequívoca de cada anião. Este equilíbrio acabou por condicionar as medições efetuadas por espectroscopia de massa MALDI-TOF e de UV/vis, levando a que em algumas situações não se conseguisse distinguir os compostos **1** e **2**.

Efetuararam-se medições de MALDI-TOF para os compostos **1** e **2** (Tabela 2.5), recorrendo a duas matrizes: o ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico e o ditranol.

Os espectros de massa de MALDI-TOF obtidos no modo positivo com a matrix contendo o ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico revelaram-se idênticos para aos dois compostos. Em ambos os casos, conseguiu-se identificar várias espécies iónicas com elevada abundância na zona m/z entre os 3000 e os 7000, contendo as unidades inorgânicas monomérica e dimérica (Figura 2.22 e Tabela 2.5). Três envelopes isotópicos estão localizados na zona entre os 3000 e os 3600 do espectro de MALDI do composto **1**, nomeadamente, dois íons com elevada abundância a m/z 3271.1 e 3424.8 e

uma espécie com baixa abundância a 3601.5. (Figura 2.22A). O íon encontrado a m/z 3424.8 corresponde à unidade monomérica $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}]^{4+}$ associada a cinco contra-cátions Bmim^+ .

Tabela 2.5. – Dados de MALDI-TOF (m/z) coligidos para o $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1) e $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

Ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico		Ditranol		Peso molecular	Valores calculados ^(a)	Espécie
(1)	(2)	(1)	(2)			
3271.1	3272.2	3272.3		3273.91	3274.7	(Bmim) ₄ [PW ₁₁ O ₃₈ Fe ^{II}] ⁺
3428.4	3429.7	3429.3	3430.4	3429.13	3439.8	(Bmim) ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Fe ^{III}] ⁺
		3492.9		3493.21	3493.8	(Bmim) ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Fe ^{III}](CH ₄ O) ₂ ⁺
		3567.5	3568.4	3568.34	3568.9	(Bmim) ₆ [PW ₁₁ O ₃₉ Fe ^{II}] ⁺
3601.5	3601.7			3601.29	3601.8	(Bmim) ₅ [PW ₁₁ O ₃₈ Fe ^{II}](C ₁₀ H ₆ NO ₃ ⁻) ⁺
		3633.3		3632.43	3633.0	(Bmim) ₆ [PW ₁₁ O ₃₉ Fe ^{II}](CH ₄ O) ₂ ⁺
6268.0	6267.0			6266.26	6266.9	H ₃ KNa ₂ (Bmim) ₅ [(PW ₁₁ O ₃₉ Fe ^{III}) ₂ O] ^{+(b)}
)
6408.6	6410.5			6410.35	6411.0	HNa ₄ (Bmim) ₆ [(PW ₁₁ O ₃₉ Fe ^{III}) ₂ O] ⁺
6564.0	6562.0			6564.66	6565.1	KNa ₃ (Bmim) ₇ [(PW ₁₁ O ₃₉ Fe ^{III}) ₂ O] ⁺

^a valores indicados nos espectros; ^b espécie de maior intensidade presente no envelope isotópico; ^c outros íões possíveis.

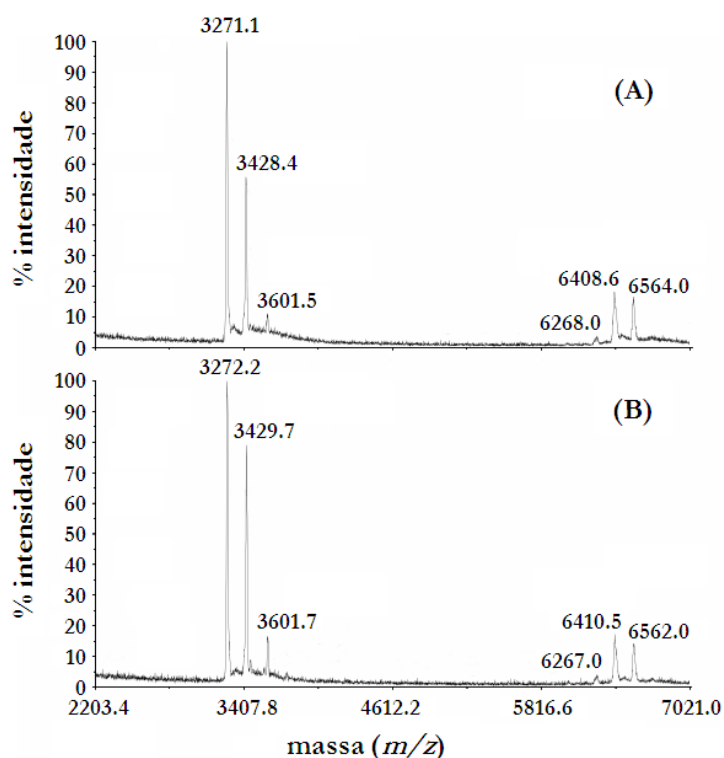


Figura 2.22. – Espectros de massa obtidos por MALDI-TOF e realizados com a matriz de ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico para (A) $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1) e (B) $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

Os outros dois envelopes atribuíram-se aos íões $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{38}\text{Fe}^{\text{II}}]^+$ e $(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{38}\text{Fe}^{\text{II}}](\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_3^-)^+$, respectivamente. Observa-se, em ambos os casos, a associação

do polioxoanião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{II}}]^{3-}$ com cátions Bmim^+ . No caso do pico de menor abundância, pressupõe-se ainda a formação de um aduto com a matriz ionizada. De acordo com Ma *et al.*, podem-se formar iões $[\text{PW}_{11}\text{O}_{38}\text{M}]^{(n+2)-}$ por perda de um átomo de oxigênio do anião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}]^n$, possivelmente através de protonação e perda de água [90]. Neste caso, parece ter ocorrido redução, possivelmente por aceitação de um electrão pelo átomo de ferro. Pode-se ainda encontrar mais três envelopes isotópicos no espectro de MALDI de **1**, a valores de $m/z > 6000$ (Figura 2.22A), que correspondem à unidade dimérica $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2\text{O}]^{10-}$, contrabalançada com um número apropriado de cátions de modo a originar espécies monopositivas (Tabela 2.5). A análise do espectro de massa do composto **2** permitiu chegar às mesmas conclusões (Figura 2.22B).

Os espectros de MALDI obtidos com a matriz ditranol (Figura 2.23) apresentam três envelopes isotópicos atribuídos à presença dos iões $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{38}\text{Fe}^{\text{II}}]^+$, $(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}]^+$ e $(\text{Bmim})_6[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{II}}]^+$. Encontraram-se ainda, no espectro de **1** iões com uma abundância relativa menor e uma diferença de 64 u.m. dos anteriores, que se atribuíram a adutos com duas moléculas de metanol. No espectro de **2** em ditranol, apenas se observaram os envelopes correspondentes às espécies $(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}]^+$ e $(\text{Bmim})_6[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{II}}]^+$ (Figura 2.23B). Sempre que se utilizou o ditranol como matriz, não se conseguiu encontrar envelopes isotópicos a valores de m/z superiores a 6000. O Esquema 2.1 apresenta as relações entre as várias espécies encontradas.

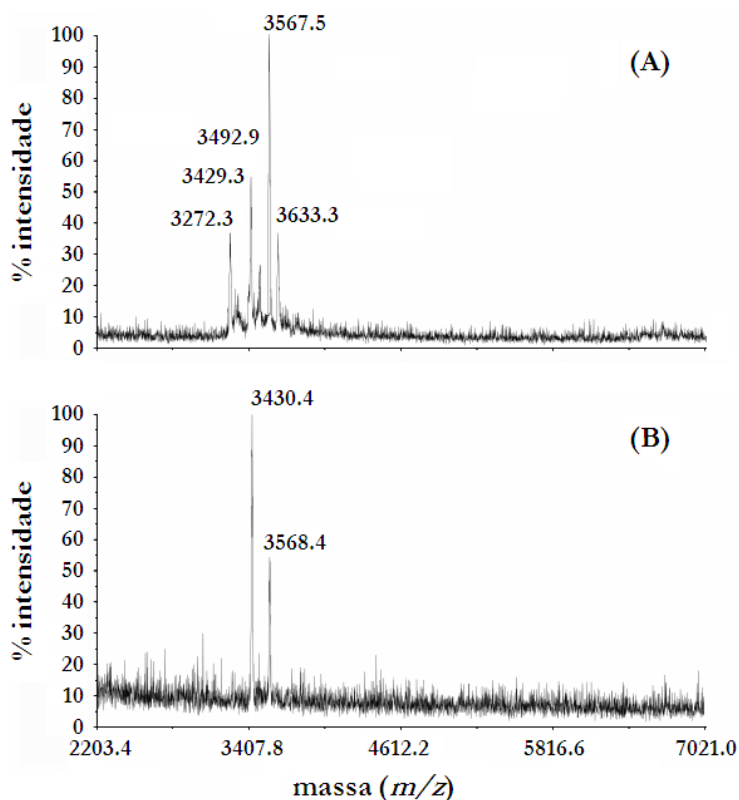
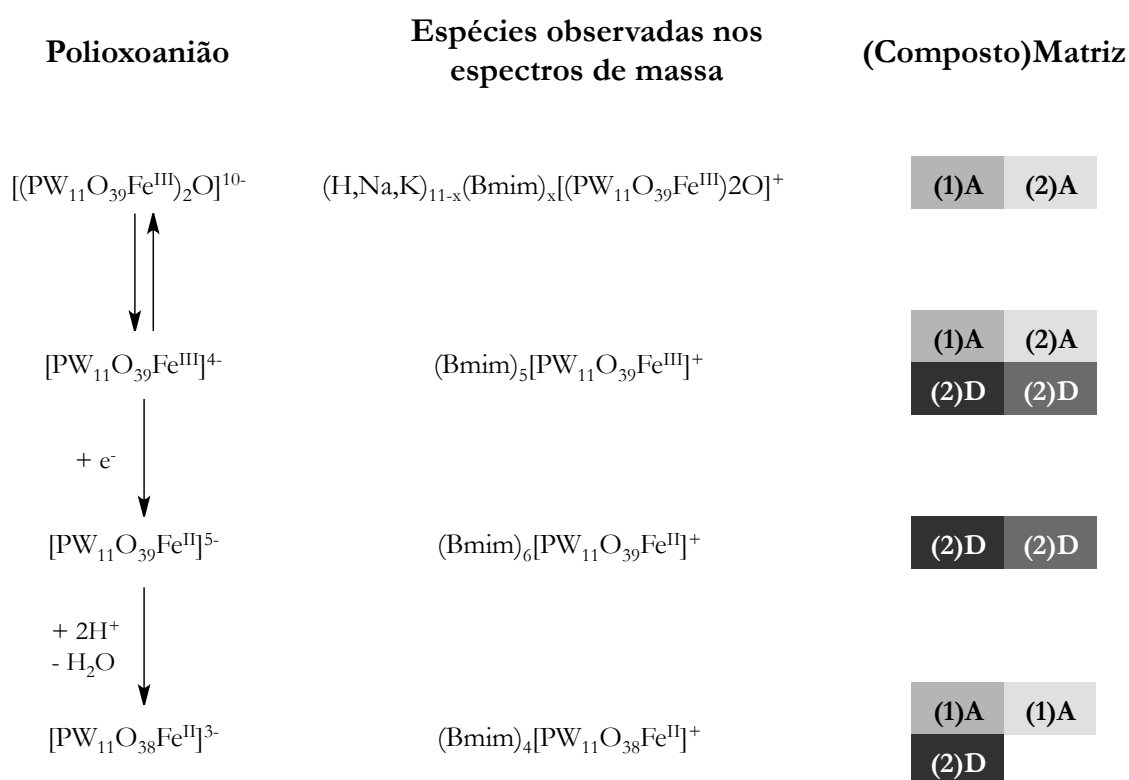


Figura 2.23. - Espectros de massa obtidos por MALDI-TOF e realizados com a matriz de ditranol para (A) $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{II}})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**1**) e (B) $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**)

As semelhanças observadas nos espectros de MALDI-TOF dos compostos **1** e **2** sugerem a ocorrência de reações de hidrólise nas soluções de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, tendo-se estabelecido um

equilíbrio entre os heteropolianíons monomérico e dimérico. A ausência de sinais acima dos 6000 observada para os espectros obtidos com ditranol (e mais uma vez para ambos os compostos) dever-se-á mais depressa à matriz utilizada do que à ausência da espécie dimérica da solução. A escolha da matriz correta nas análises de MALDI-TOF revela-se assim um parâmetro a ter em conta, pois pode afetar o aparecimento de sinais nos espectros de massa. A literatura existente sugere que matrizes diferentes podem originar diferentes perfis de picos nos espectros obtidos [91–93]. Deste modo, recomenda-se a análise segundo várias matrizes, de modo a se conseguir identificar a melhor estratégia experimental. Este ponto assume ainda maior importância, quando se considera a análise de amostras mais complexas e/ou amostras contendo complexos mais instáveis e que se podem alterar devido às diferentes propriedades químicas da matriz.



Esquema 2.1. – Relações entre os vários polioxoaniões identificados como as espécies mais abundantes nos espectros de massa de MALDI-TOF para os compostos (1) e (2). Legenda: A = ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico; D = ditranol.

Os espectros de ultravioleta/visível (UV/Vis) de soluções diluídas dos compostos **1** e **2** (concentração em ferro a variar entre $5 \times 10^{-5} M$ e $2 \times 10^{-4} M$) apresentam bastantes semelhanças (Figura 2.24), já que ambos apresentam a banda intensa característica dos polioxotungstatos a 260 nm, e diferem apenas num ombro próximo dos 380, que se consegue observar no espectro de **2** ($\epsilon_{268}/\epsilon_{380} \approx 55$). Já os espectros de UV/Vis de soluções mais concentradas (p. ex.: $2 \times 10^{-3} M$) apresentam diferenças consideráveis (Figura 2.25I e III), com uma banda próximo dos 339 nm já visível no espectro de **1**. Tal parece indicar a ocorrência de hidrólise da espécie dimérica em soluções mais diluídas, com formação de complexos mononucleares. O desaparecimento desta banda à medida que a concentração diminui está de acordo com esta interpretação. (Figura 2.25I). Uma vez

que os espectros de **1** e **2** em soluções diluídas possuem ligeiras diferenças, torna-se possível que a hidrólise do dímero em soluções de CH₃CN/H₂O forme principalmente o hidroxocomplexo [PW₁₁O₃₉Fe(OH)]⁵⁻ [46,80].

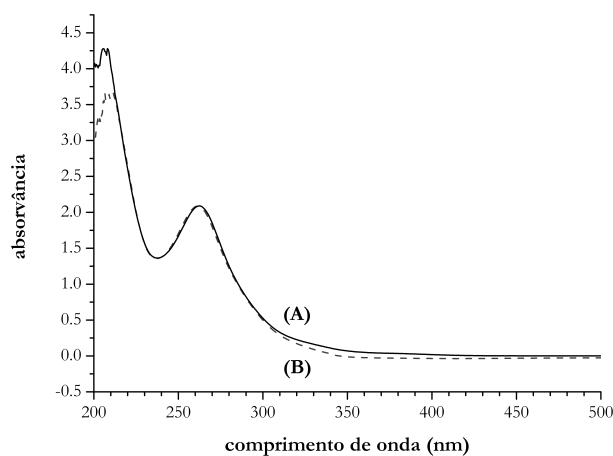


Figura 2.24. – Espectros de ultravioleta/visível de (A) composto (2) e (B) composto (1), obtidos em soluções CH₃CN/H₂O 4:1. C(em ferro) = 5x10⁻⁵ M.

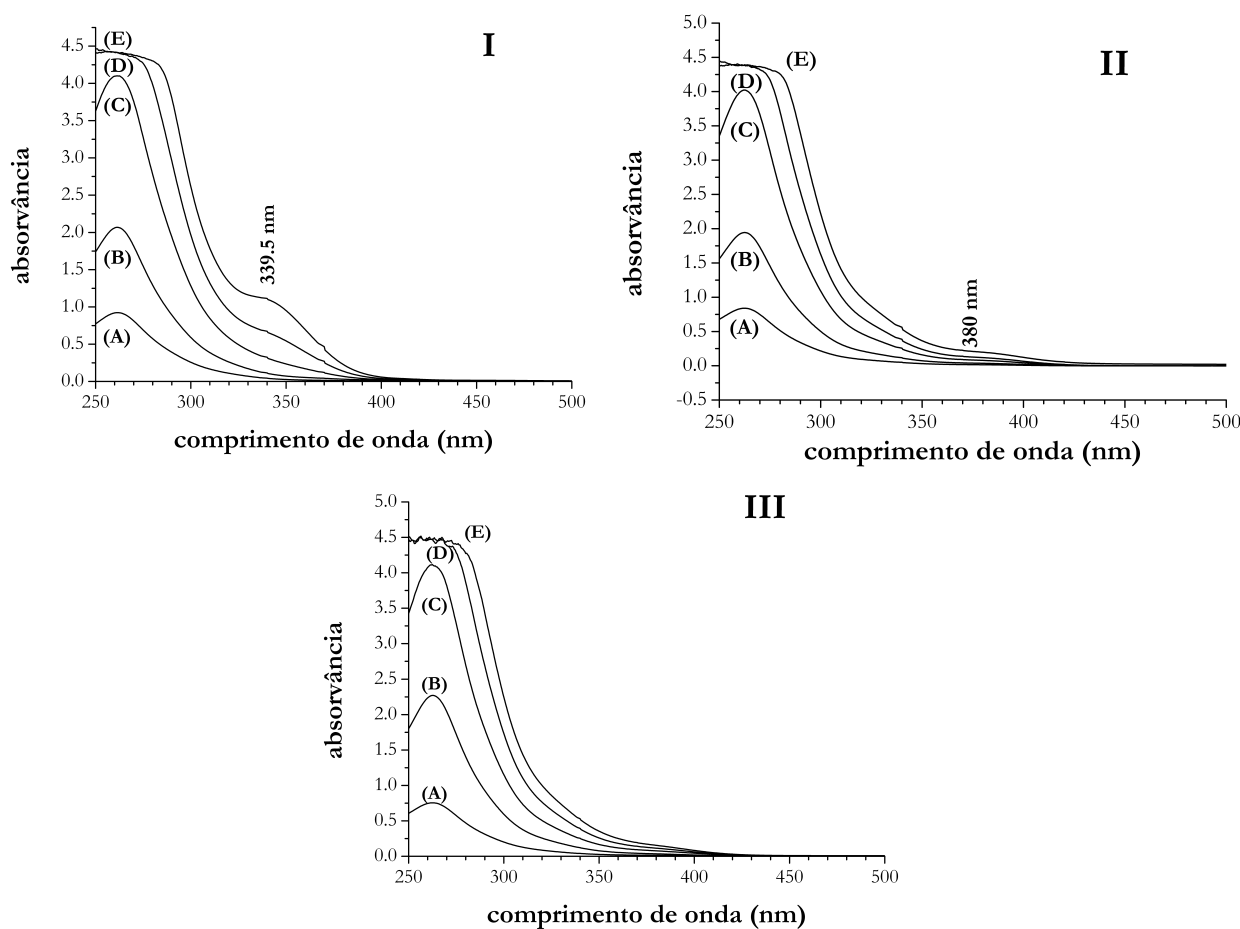
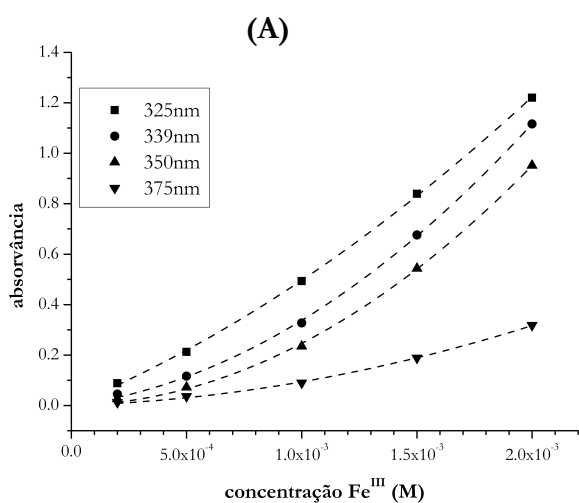


Figura 2.25. – Espectros de ultravioleta/visível relativos ao (I) composto 1, (II) composto (1) acidificado com ácido trifluoroacético e (III) composto 2, obtidos em soluções de CH₃CN/H₂O 4:1. C(em ferro): (A) = 2x10⁻⁴ M; (B) 5x10⁻⁴ M; (C) 10⁻³ M; (D) 1.5 x 10⁻³ M; (E) 2x10⁻³ M.

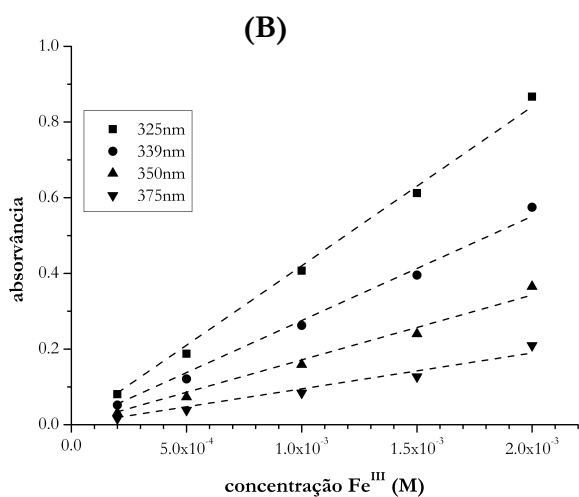
A adição de ácido trifluoroacético às soluções de **1** resulta no aparecimento de um pequeno ombro a 380 nm (Figura 2.25II). Comprova-se assim que a acidificação de **1** transforma o anião dimérico em $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$. Os espectros de **2** e de **1** acidificado ((Figura 2.25II e III) apresentam bastantes semelhanças, mas não se podem dizer coincidentes, possivelmente devido à ocorrência nas soluções de **2** do equilíbrio representado pela Equação 3.1. No entanto, para $\lambda = 320 - 380 \text{ nm}$, a absorvância varia linearmente com a concentração (Figura 2.26B e C), uma consequência dos valores de absortividade molar quase idênticos dos complexos $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ e $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{OH})]^{5-}$ nesta gama de comprimentos de onda. Este comportamento contrasta com a variação não linear observada para a absorvância do composto **1** com a concentração (Figura 2.26A) na mesma gama de comprimentos de onda.

No seu conjunto, tanto os resultados de UV/Vis como as medições de MALDI-TOF comprovam a presença de várias espécies de polioxoaniões em solução, independentemente do composto a medir, o que sugere a formação imediata de um equilíbrio entre os aniões monomérico e dimérico. Este tipo de equilíbrios encontra-se bem documentado para complexos binucleares de Fe^{III} com ligações μ -oxo [43,44,82]. De acordo com Murray [43], em alguns casos a presença da água pode, por si só, levar à quebra dos complexos binucleares nas suas unidades monoméricas através de um processo de hidrólise. As equações 3.1 e 3.2 traduzem a formação de polioxometalatos de ferro diméricos em soluções aquosas [45,46]. O equilíbrio entre as espécies de ferro monomérica e dimérica em meio neutro $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ pode favorecer a espécie dimérica – pelo menos em soluções mais concentradas – ao passo que a formação da aqua-espécie monomérica fica favorecida em soluções ácidas.

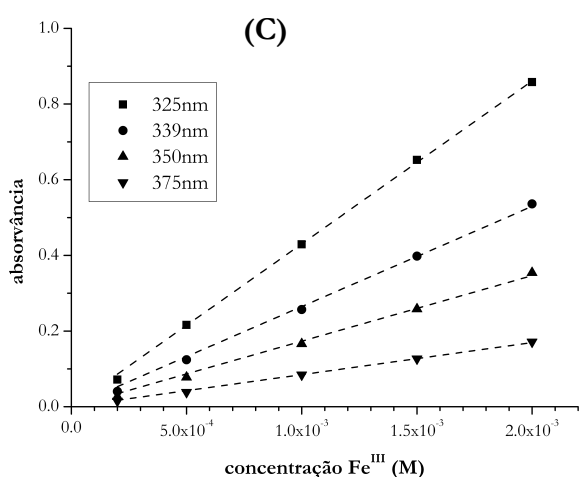
Estas experiências de UV/Vis também confirmam que as espécies presentes em solução irão depender da concentração e da acidez das soluções e que a água aparenta ter um papel importante no estabelecimento destes equilíbrios [43] e pode explicar as diferenças observadas nos espectros de UV/Vis obtidos em outros meios. Segundo Kuznetsova *et al.* [46], a adição de uma pequena quantidade de água a uma solução concentrada de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{OH})]^{5-}$ em CH_3CN leva a uma diminuição dos valores da absorvância e ao aparecimento de um ombro a 380 nm no espectro de UV/vis, provavelmente devido à conversão do anião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{OH})]^{5-}$ em $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$, tal como indicado na Equação 3.1. De acordo com os mesmos autores, o dímero não apresenta nenhuma banda na zona dos 345-600 nm. Zonnevjlle *et al.* [45] também observa o mesmo tipo de comportamento em solução, agora com o anião $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$. De acordo com os seus resultados, a conversão monómero/dímero fica favorecida na presença de água – embora tenham também observado o estabelecimento de um equilíbrio lento em soluções de metanol – e em soluções de força iónica elevada. A variação do conteúdo em água de uma solução, pode por isso levar à obtenção de espectros de UV/Vis diferentes.



λ (nm)	Equação de ajuste ($y = a + bx + cx^2$)		R^2
	Parâmetro	Desvio Padrão	
325	$a = 0$	---	0.99987
	$b = 381.60$	11.59	
	$c = 115024.6$	6763.71	
339	$a = 0$	---	0.99973
	$b = 117.11$	14.48	
	$c = 220566.0$	8452.50	
350	$a = 0$	---	0.99952
	$b = 17.52$	16.07	
	$c = 228867.3$	9382.98	
375	$a = 0$	---	0.99927
	$b = 29.37$	6.76	
	$c = 64542.1$	3946.09	



λ (nm)	Equação de ajuste ($y = a + bx$)		R^2
	Parâmetro	Desvio Padrão	
325	$a = 0$	---	0.9983
	$b = 420.28$	7.55	
339	$a = 0$	---	0.9971
	$b = 275.35$	6.65	
350	$a = 0$	---	0.9938
	$b = 171.38$	6.06	
375	$a = 0$	---	0.9840
	$b = 94.83$	5.26	



λ (nm)	Equação de ajuste ($y = a + bx$)		R^2
	Parâmetro	Desvio Padrão	
325	$a = 0$	---	0.9997
	$b = 430.47$	2.96	
339	$a = 0$	---	0.9992
	$b = 264.74$	3.33	
350	$a = 0$	---	0.9986
	$b = 173.25$	2.93	
375	$a = 0$	---	0.999
	$b = 84.77$	0.90	

Figura 2.26. – Variação da absorvância em função da concentração (em Fe), a vários comprimentos de onda de (A) composto (1); (B) composto (1) acidificado com TFA (1 μ L /mL solução); (C) composto (2). Comprimento da célula, 1 mm.

2.3 Polioxotungstatos do tipo Keggin contendo Co^{II} e Mn^{III}

Ao contrário com o que acontecia com os polioxoaniões de Fe^{III} , $[(\text{XW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe})_2\text{O}]^n$, não se conhecem estruturas diméricas deste tipo para os aniões de Co^{II} e Mn^{III} . Os métodos de preparação de sais dos aniões $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ [94–96] e $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ [94] conhecidos indicam a utilização de soluções aquosas a pH 5.0-5.5, exatamente a zona de pH que está identificada para a dimerização do polioxoanião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$. Se a unidade $\text{Co}^{\text{II}}\text{--OH}_2$ tem um caráter menos ácido que a unidade $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--OH}_2$ [97], o mesmo não se passa com a unidade $\text{Mn}^{\text{III}}\text{--OH}_2$, que tem um caráter demarcadamente mais ácido que a unidade $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--OH}_2$ [98,99]. No entanto, Tourné *et al.* chamaram a atenção para que os polioxoaniões de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ se preparam por reação de do anião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ com o catião Mn^{2+} (cuja unidade tem um caráter menos ácido que a unidade $\text{Fe}^{\text{III}}\text{--OH}_2$ [99]), seguido da adição de um oxidante forte (como os aniões $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ou o MnO_4^-) de modo a passar o anião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ a $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ [94]. Os mesmos autores referiram ainda a precipitação de sais de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^n$, $\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}$, Mn^{III} a partir de soluções aquosas a pH superiores a 6 [94].

Assim, a adição de uma solução aquosa contendo o catião Bmim^+ a soluções aquosas dos polioxometalatos $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}]^{5-}$ e $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}]^{4-}$ levou à precipitação de dois pós de cor rosa que se identificaram como tendo as fórmulas $(\text{Bmim})_5[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (4) e $(\text{Bmim})_{10}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5).

2.3.1 Caracterização dos compostos

Tal como anteriormente, conseguiu-se comprovar a presença do polioxometalato e do catião orgânico por espectroscopia de infravermelho. Os espectros obtidos para ambos os compostos (Figura 2.27 e Tabela 2.6), apresentam bandas entre $1150\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ e $2900\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ típicas do catião imidazólio. As bandas entre 700 e 1100 devem-se à presença do polioxometalato e estão de acordo com o que se conhece para estes polioxoaniões do tipo Keggin contendo Co^{II} e Mn^{III} [50,100–106].

Tabela 2.6. – Bandas dos espectros de absorção de infravermelho dos sais (Bmim)₅[(PW₁₁O₃₉Co^{II})(H₂O)] · 0.5H₂O (4) e (Bmim)₁₀[PW₁₁O₃₉Mn^{III}(H₂O)] · H₂O, (5).

Número de Onda [cm ⁻¹]			Vibração	Ref.
BmimBr	(4)	(5)		
3450 (l)	3450 (l)	3440 (l)	δ(O – H) da água	
3146 (med)	3134 (med)	3140 (med)	ν(C – H) do anel de imidazólio	[16,52–54]
3093 (med)	3102 (med)	3106 (med)		
	3069 (med)	3080 (med)		
2961 (med)	2959 (med)	2959 (med)	ν(C – H) da cadeia alifática	[16,52–54]
2936 (med)	2934 (med)	2933 (med)		
2874 (med)	2869 (med)	2871 (med)		
1625 (med)	1631 (med)	1630 (med)	δ(O – H) da água	[16,52–54]
1571 (F)	1562 (med)	1568 (med)	ν(C-N) e ν(C-C) do anel de imidazólio	[53–55]
1465 (med)	1464 (med)	1464 (med)	δ _{as} (CH ₃) e δ _{as} (CH ₂) dos substituintes alquilo	[16,52–55]
1168 (F)	1165 (F)	1165 (F)	δ (H-C-C) e δ (H-C-N) do anel imidazólio	[16,52–54]
	1073 (F)	1089 (F)	ν (P-O _d)	[50,100–106]
	1055 (F)	1072 (F)		
	951 (mF)	962 (mF)	ν _{as} (W-O _d)	[50,100–106]
	885 (mF)	883 (mF)	ν _{as} (W-O _b -W)	[50,100–106]
839 (f)			deformação no plano do anel imidazólio	[29,45,46,48–51]
	816, 796 (F)	798 (mF)	ν _{as} (W-O _c -W)	[50,100–106]
754 (med)			deformação fora do plano da ligação C-H do anel imidazólio	[29,45,46,48–51]
	749 (mF)		ν _{as} (M-O _c -W)	[50,100–106]
	704 (med)			[46,49]
656 (med)	655 (omb)	651 (f)	δ(C ₂ -N ₁ -C ₅) do anel imidazólio	[16,52–54]
622 (med)	622 (med)	620 (med)		
	509 (med)	507 (med)	δ(P-O _d)	[50,100–106]

f = fraco; med = médio; F = Forte; mF = muito forte; l = largo

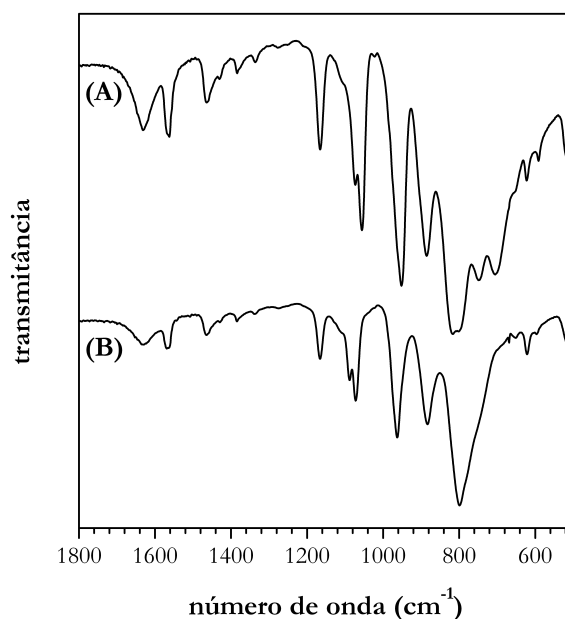


Figura 2.27. – Espectros de infravermelho obtidos para os compostos (A) $(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, (4), e (B) $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5).

Se focarmos a atenção nas bandas referentes às ligações P–O e M–O–W (Tabela 2.7), encontramos, para o composto **4**, uma banda forte a 1055 cm^{-1} , acompanhada de uma de menor intensidade a 1073 cm^{-1} ($\Delta\nu = 18 \text{ cm}^{-1}$), referentes à ligação P–O e duas bandas a 749 e 704 cm^{-1} devida à ligação Co–O–W [102]. Estes valores encontram-se dentro do esperado para um polianião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{5-}$ ([105] e Tabela 2.7). A existência de duas bandas no intervalo $700\text{--}760 \text{ cm}^{-1}$, sugerem que o anião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{5-}$ não se encontra protonado. As pontes M–O–W apresentam uma elevada nucleofilicidade pelo que se mostram bastante sensíveis à protonação [102]. Outros sais com cinco contra-catiões, como os sais de K^+ e tetrabutylamónio apresentam também as mesmas bandas referentes a esta ligação. Pelo contrário, o composto $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]$ apresenta apenas uma banda (*vide* Tabela 2.7).

No que diz respeito às bandas referentes às ligações P–O, o espectro de infravermelho do composto **4** está de acordo com o que se encontra na literatura, com a exceção dos sais de tetrabutylamónio, em que apenas se observa uma banda localizada a 1061 cm^{-1} . Esta ausência pode indicar uma maior interação entre o Co e o e o oxigénio do grupo central PO_4 o que parece indicar que o contra-catião pode ter alguma influência na restauração da simetria do polianião [50,100].

Tabela 2.7. – Bandas dos espectros de absorção de infravermelho das vibrações ν_{as} (P–O) e ν_{as} (M–O–W) para sais de polioxometalatos do tipo $[PW_{11}O_{39}Co^{II}Z]^5$, Z = ligando.

Composto	Ligação		Ref.
	P–O	M–O–W	
	Número de Onda [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹] Número de Onda [cm ⁻¹]	
K ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Co ^{II} (H ₂ O)] · nH ₂ O (n= 6-15)	1077 e 1057	20 752, 712	[100,101,105, 107,108]
[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₄ H[PW ₁₁ O ₃₉ Co ^{II} (H ₂ O)] · nH ₂ O (n = 0-2)	1061	720	[50,102,105]
[(C ₄ H ₉) ₄ N] ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Co ^{II} (H ₂ O)]	1061	752, 720	[102]
[Co(dpa) ₂ (OH ₂) ₂][Hdpa][PW ₁₁ O ₃₉ Co]	1059		[109]
[4,4'-bipyH ₂] ₂ [4,4'-bipyH][PCoW ₁₁ O ₃₉] · H ₂ O	1080 e 1058	22 703	[110]
(Hpbpy) ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Co ^{II} (pbpy)] · 2H ₂ O	1080 e 1047	33	[111]
[Cu(phen) ₂ H ₂ O] _{5/2} [PW ₁₁ O ₃₉ Co(H ₂ O)] · 7H ₂ O	1072 e 1057	15	[105]
[Cu(bipy) ₂ H ₂ O] _{5/2} [PW ₁₁ O ₃₉ Co(H ₂ O)] · 9H ₂ O	1072 e 1058	14	[105]
[Cu(phen) ₂ Cl] ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Co(H ₂ O)] · 8H ₂ O	1072 e 1056	16	[105]
[Cu(phen) ₃] _{5/2} [PW ₁₁ O ₃₉ Co(H ₂ O)] · 8H ₂ O	1074 e 1051	23	[105]
[Cu(bipy) ₃] _{5/2} [PW ₁₁ O ₃₉ Co(H ₂ O)] · 7H ₂ O	1073 e 1055	18	[105]
[Co(bipy) ₂ (CO ₃) ₅][PW ₁₁ O ₃₉ Co(H ₂ O)] · 15H ₂ O	1074 e 1055	19	[105]
[Co(phen) ₃] _{5/2} [PW ₁₁ O ₃₉ Co(H ₂ O)] · 9H ₂ O	1072 e 1055	17	[105]
(Bmim) ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Co(H ₂ O)] · 0.5H ₂ O (4)	1073 e 1055	18 749, 704	Este trabalho

bipy = 2,2'-bipiridina; 4,4'-bipy = 4,4'-bipiridina; dpa = di-2-piridilamina; pbpy=5-fenil-2-(4-piridinil)piridina; phen = *o*-fenantrolina

Quanto ao composto **5**, observaram-se bandas a 1089 e 1072 cm⁻¹, relativas à vibração assimétrica de alongamento da ligação P–O. Estas bandas comparam bem com o que se conhece da literatura para compostos contendo o polioxoanião $[PW_{11}O_{39}Mn^{III}(H_2O)]^4$ e obtidos por reação com o catião tetrabutilamônio ou aminoácidos ($\Delta\nu = 12$ cm⁻¹ contra $\Delta\nu = 17$ cm⁻¹ neste trabalho) [103,104]. Tal permite inferir que se conseguiu obter o polioxometalato metalo-substituído de Mn^{III}, tal como o pretendido, já que os sais de $[PW_{11}O_{39}Mn^{II}(H_2O)]^5$ apresentam um conjunto de sinais, referentes à vibração P–O, diferentes do observado neste caso. Com efeito, a vibração do sal de TBA do $[PW_{11}O_{39}Mn^{II}(H_2O)]^5$ apresenta uma banda forte a 1057 cm⁻¹ com um ombro a 1073 cm⁻¹ [50]. Outros sais contendo o polioxoanião $[PW_{11}O_{39}Mn^{II}(H_2O)]^5$ com contracatiões Cs⁺ [112,113], $[Cu(L)_2L']^{n+}$ (L = bipy, phen; L' = H₂O, bipy, phen e n = 2; L = phen, L' = Cl e n = 1), $[Co(bipy)_2(CO_3)]^+$ ou $[Co(phen)_3]^{2+}$ [105], ou BEDT-TTF (= bis(etilenoditio)tetratiafulvaleno) [114] apresentam também as bandas referentes à ligação assimétrica P–O posicionadas na mesma zona.

A isto acresce, no espectro de infravermelho, uma banda larga especialmente intensa centrada a 800 cm⁻¹, também encontrada no espectro do sal de tetrabutilamônio [106], e que pode mascarar outras bandas, na zona dos 700-750 cm⁻¹, zona onde se têm identificado os centros heterometálicos (*vide* Tabela 2.7 e ref. [114]).

As bandas referentes à ligação Mn^{III}–O–W permaneceram indetectáveis, não se conhecendo na literatura nenhuma atribuição feita a esta ligação, em qualquer tipo de polioxometalato contendo o centro Mn^{III}, não obstante se conhecerem bandas na zona 700-760 cm⁻¹ em polioxometalatos derivados da estrutura de Keggin contendo Mn [115,116]. Coronado *et al.* atribuíram duas bandas,

localizadas a 706 e a 520 cm^{-1} , à ligação Mn–O [114]. Se a banda a 520 cm^{-1} pode, de facto, corresponder a uma ligação Mn–O – existindo, na literatura, outras referências a bandas na região dos 450-480 cm^{-1} para ligações Mn^{III} –O [144] – já a banda a 706 cm^{-1} parece, do acima exposto, corresponder a uma ligação Mn–O–W, confirmando esta zona do infravermelho como identificativa deste tipo de ligações.

Tabela 2.8. – Bandas dos espectros de absorção de infravermelho das vibrações P–O para sais de polioxoaniões do tipo $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}]^{4-}$

Composto	Ligação P–O		Ref.
	Números de ondas [cm^{-1}]	$\Delta\nu$ [cm^{-1}]	
$\text{K}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1107 e 1059	47	[103]
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]$	1086 e 1074	12	[103,106]
$(\text{MeLeu})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1086 e 1074	12	[103]
$(\text{Me}_2\text{Asp})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1086 e 1074	12	[103]
$(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5)	1089 e 1072	17	Este trabalho

MeLeu = $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{NO}_2^+$; Me₂Asp = $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_4^+$

No que diz respeito aos sinais devidos à presença do catião Bmim⁺, eles não apresentam diferenças de maior, tanto no número de bandas, como na localização das mesmas ou da sua intensidade quando comparadas com os sais de Fe^{III} discutidos anteriormente. Por último, encontraram-se ainda duas bandas devidas à presença de água, localizadas a 3450 e a 1630 cm^{-1} .

Os espectros de refletância difusa (DRS) dos compostos **4** e **5**, confirmam a presença do heterocentro metálico esperado para ambos os compostos (Figura 2.28) e estão de acordo com o que se conhece para polioxometalatos do tipo Keggin metalo-substituídos de Co^{II} [95,105,118] e Mn^{III} [29,62,94,118]. Em ambos os espectros, observou-se a presença de bandas na zona dos 250 nm e 380 nm, devida a transições de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{W}$ típicas deste tipo de aniões. Na região do visível, pode-se observar, no espectro de **4**, a ocorrência de bandas a cerca de 500, 525 e 575 nm, relativas ao desdobramento da transição $d-d$ ${}^4T_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4T_{1g}(\text{P})$, devido à distorção do octaedro $[\text{CoO}_5(\text{OH}_2)]$ [94,95]. Weakley considerou os espectros de refletância difusa do anião $[\text{PW}_{11}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$ anormais, por estes variarem de acordo com o contra-catião e, em alguns casos, se apresentarem como bastante diferentes dos espectros em solução [95]. O mesmo autor indicou ainda que este comportamento se observava invariavelmente para sais contendo catiões grandes [95]. A comparação com outros sais de $[\text{PW}_{11}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$ mostra isso mesmo: dos sais para os quais se conhecem espectros de refletância difusa [95,105,118], apenas os de trimetilamónio, dietilamónio e trietilamónio e ainda tetrametilamónio apresentam picos na posição e com intensidades relativas idênticas aos observados para **4** [95].

No espectro obtido para o composto **5**, observam-se duas bandas a cerca de 495 e 525 nm. Encontra-se já bem estabelecido que num campo octaédrico, o catião Mn^{3+} , um campo octaédrico deveria ter apenas uma transição eletrónica $d-d$ permitida por spin, localizada a cerca de 500 nm [119–121]. No entanto, e devido ao efeito de Jahn-Teller, observa-se a distorção do campo

octaédrico para tetragonal, com a alteração das distâncias axiais dos ligandos ao metal central, quando comparadas com as distâncias dos ligandos equatoriais ao mesmo centro metálico. No caso dos polioxometalatos, a distorção de Jahn Teller leva a um aumento das distâncias axiais do ligando ao metal central [119–121]. Esta situação leva ao desdobramento da banda inicial em três bandas [119–121]. A presença de quatro ou mais bandas indica uma distorção do campo octaédrico para ortorrômbico ou para uma simetria ainda menor [121]. Tourné *et al.* observaram para o sal de guanidínio $(\text{CH}_6\text{N}_3)_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ quatro bandas situadas a 490, 526, 585 e 625 nm [94]. A observação de apenas duas bandas no espectro do composto **5**, pode então indicar que o campo octaédrico do catião Mn^{3+} possa apenas ter sofrido uma distorção para uma geometria tetragonal. Nesse caso, as bandas observadas corresponderiam às transições ${}^5B_1 \rightarrow {}^5B_2$ e ${}^5B_1 \rightarrow {}^5A_1$ do campo ligando [94,119,121]. O espectro do composto **5** coincide ainda com o do sal de potássio, $\text{K}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ [62]. Mais recentemente, Chen *et al.* observaram para o composto $(\text{Dmim})_2(\text{HMim})\text{Na}_6[(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Dmim=1,3-Dimetilimidazólio; Mim=1-Metilimidazólio) uma banda larga a cerca de 550 nm a uma transição de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ [29]. O desvio da banda de 500 para 550 nm e a ausência de desdobramento podem-se dever a diferente geometria de coordenação do catião Mn^{3+} (piramidal quadrangular, ao invés de octaédrica) [29].

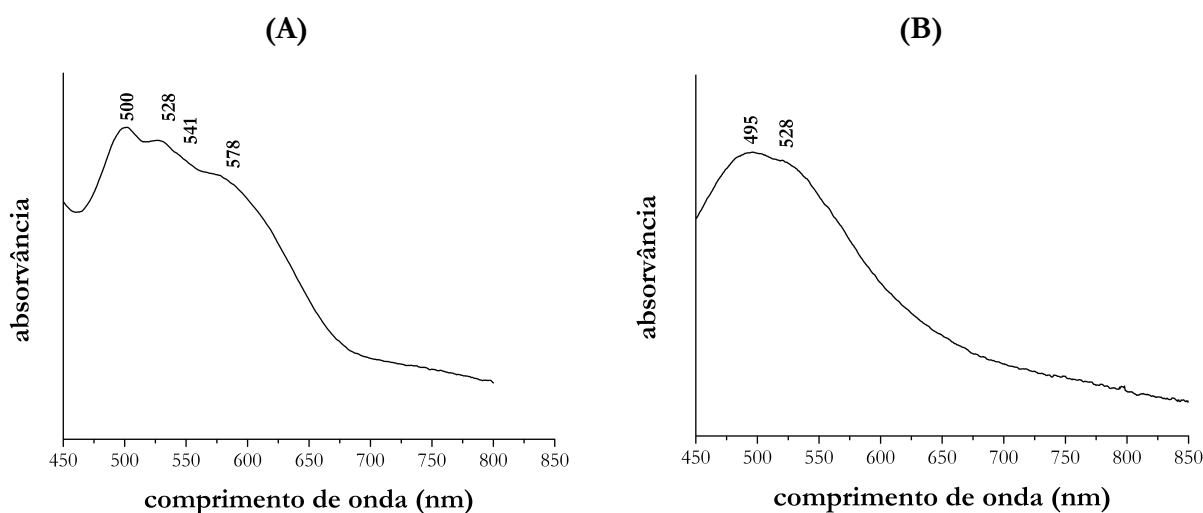


Figura 2.28. – Espectros de reflectância difusa dos compostos $(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (**4**) e $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**).

Tal como aconteceu com os compostos de Fe, também estes apresentam alguma solubilidade em dimetilsulfóxido, acetonitrilo e água quente ($T > 85^\circ\text{C}$) e uma solubilidade diminuta em metanol.

Os espectros de UV/Vis dos compostos **4** (Figura 2.29) e **5** (Figura 2.30) obtidos em soluções de acetonitrilo/água 4:1 apresentam, em ambos os casos a típica banda observada a 260 nm e correspondente a uma transição de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{W}$ [94,95]. Ambos os espectros apresentam ainda bandas na zona do visível, devidas à presença de um metal de transição, tal como discutido para os espectros de reflectância difusa. O composto de Co^{II} , apresenta bandas a 488, 513, 560 e um ombro a 594 nm (Figura 2.29). O espectro está de acordo com o apresentado por Weakley

para o polioxoanion $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}]^{5-}$ numa solução de acetonitrilo a 72% e sugere a substituição da molécula de água diretamente coordenada ao Co^{II} por uma molécula de acetonitrilo [95].

Também o espectro de **5** se encontra conforme o que se conhece da literatura, com bandas a 496, 525 e 560 nm e um ombro localizado a 505 nm [94]. A obtenção de um espectro a partir de uma solução de acetonitrilo/água 4:1 em tudo idêntico ao obtido a partir de soluções aquosas, indica que o solvente utilizado não tem influência na obtenção do espectro.

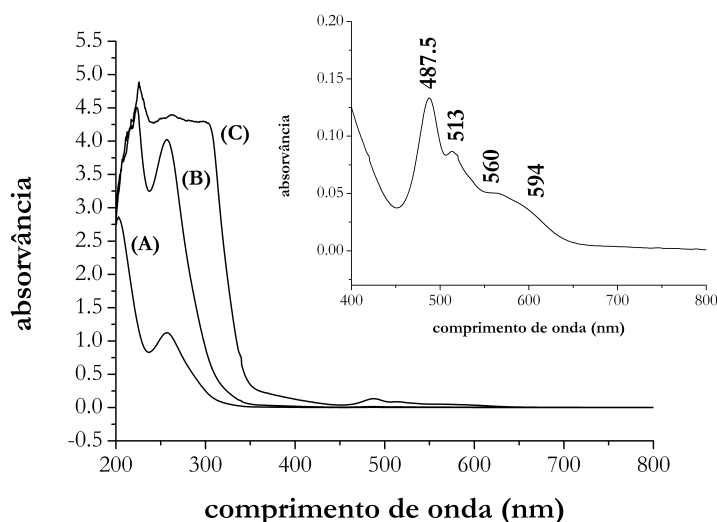


Figura 2.29. – Espectro de ultravioleta/visível do composto $(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**4**). $C = 2.25 \times 10^{-5} \text{ M}$ (A); 10^{-4} M (B); 10^{-3} M (C).

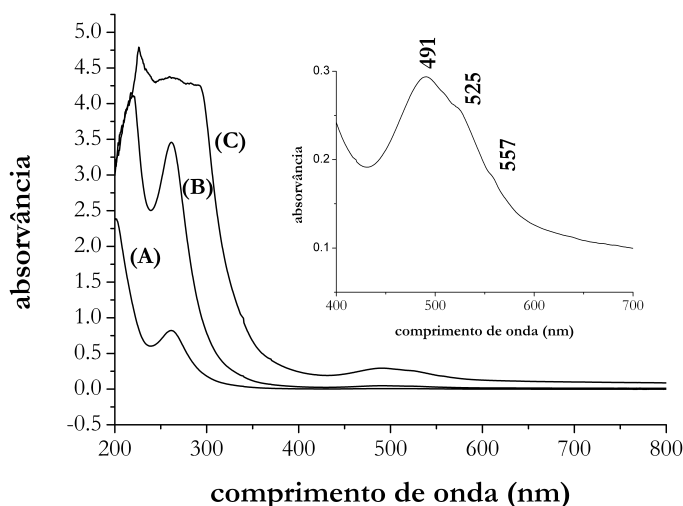


Figura 2.30. - Espectro de ultravioleta/visível do composto $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**). $C = 2.25 \times 10^{-5} \text{ M}$ (A); 10^{-4} M (B); $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ (C).

As medições de RMN de ^1H efetuadas em $\text{dms}\text{-d}_6$ originaram espectros em tudo semelhantes aos discutidos para os compostos de Fe (Secção 2.2.1), confirmando assim a presença do catião orgânico. Deste modo, e tal como acontecia com os compostos de Fe, também o espectro de RMN de ^1H do composto **5** (Figura 2.31) apresenta picos a 0.89, 1.22 e 1.78 ppm, correspondentes ao

substituinte butilo e um envelope largo localizado a 7.70 ppm devido aos prótons aromáticos H-C(4) e H-C(5). O substituinte metilo encontra-se a 3.98 ppm.

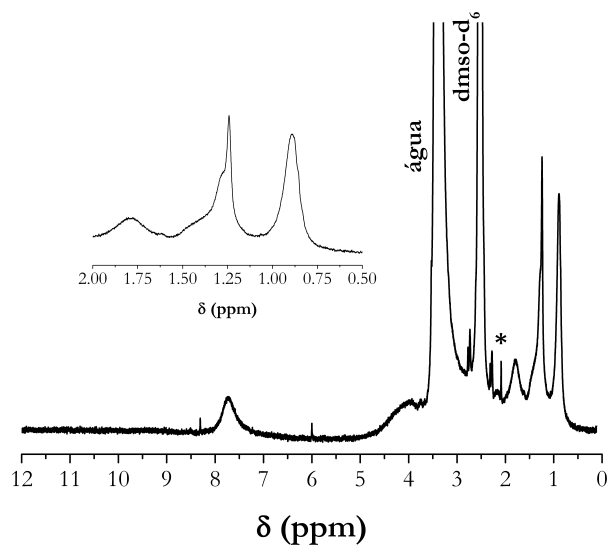


Figura 2.31. – Espectro de RMN de ^1H em dms0-d_6 de $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ (5)

No espectro do composto **4** (Figura 2.32), o catião aparece identificado com multipletos a 1.21, 1.15, 1.78 e 2.28 ppm (correspondentes ao substituinte butilo), um singuleto a 4.98 ppm (devido ao substituinte metilo) e ainda um singuleto a 4.46, um duplete a 8.10 ppm e um singuleto a 11.73 ppm, correspondentes aos prótons aromáticos H-C(4), H-C(5) e H-C(2). Em ambos os casos, os picos encontrados comparam bem com espectros de RMN de ^1H de outros sais do catião Bmim^+ [56,63–65].

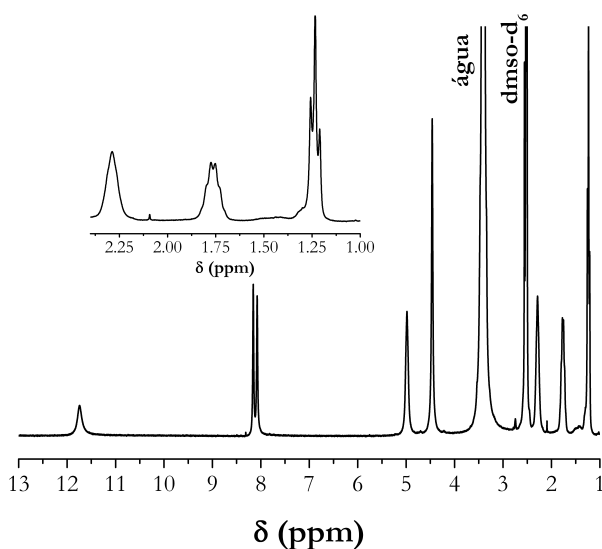


Figura 2.32. – Espectro de RMN de ^1H em dms0-d_6 de $(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (4).

Ao contrário dos picos observados para os compostos com heterometais trivalentes, o espectro do composto **4** (Figura 2.32) apresenta picos mais estreitos e melhor resolvidos. Jorris *et al.*

observaram a partir de vários espectros de RMN de ^{31}P de aniões $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{D}_2\text{O})]^{5-}$ ($\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}$, Co^{II} , Ni^{II}) e $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{M}(\text{D}_2\text{O})]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}$; Co^{II} ; Ni^{II} ; Mn^{II} e $n = 8$; $\text{M} = \text{Mn}^{\text{III}}$ e $n = 7$) em solução, que a largura dos picos está relacionada com o estado eletrônico fundamental dos elementos paramagnéticos do heteropolianião [122]. O mesmo autor avançou ainda com a ideia de que os elementos paramagnéticos com estados eletrônicos não degenerados dariam origem a sinais largos nos espectros de RMN [122]. Os iões de Fe^{3+} e Mn^{3+} , com um campo de coordenação octaédrico, apresentam, como estados eletrônicos fundamentais, os estados $^6\text{A}_{1g}$ e $^5\text{E}_g$ (que devido à distorção de Jahn-Teller passa a $^5\text{B}_1$); já o ião Co^{2+} tem como estado eletrônico fundamental o estado $^4\text{T}_{1g}$. Os iões trivalentes de Fe e Mn apresentam, por isso, um estado eletrônico não degenerado, ao passo que o ião Co^{2+} , apresenta um estado eletrônico degenerado. Tal, traduz-se num tempo de relaxação lento e consequente relaxação nuclear rápida para os estados orbitais não degenerados e vice-versa [122]. Peng *et al.* observaram o mesmo fenómeno em espectros de ^{31}P de RMN para compostos do tipo $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{n-}$ ($n = \text{Co}^{\text{II}}$, Ni^{II} ; Mn^{II} e $n = 7$; $\text{M} = \text{Cr}^{\text{III}}$ e $n = 6$), fazendo notar que o ião paramagnético exercia uma influência inferior no ligando terminal que nos átomos de P localizados no interior do agregado polioxoaniônico [123]. Lim *et al.* mostraram, a partir de espectros de RMN de ^1H obtidos de soluções aquosas contendo $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e FeCl_3 [124], que a influência destes metais de transição se estendia a toda a solução e às entidades nela existentes. Segundo estes autores, os espectros de soluções aquosas de $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ apresentavam bandas bastante estreitas, ao passo que as soluções aquosas contendo os catiões Mn^{2+} e Fe^{3+} apresentavam bandas mais largas [124]. Apesar de não apresentarem espectros de ^1H para soluções contendo Mn^{3+} , sabe-se que este ião provoca um alargamento menor que o provocado pela presença do catião Mn^{2+} [122].

O espectro de UV/Vis obtido com a solução de dms -d_6 após a realização dos testes de RMN de ^1H (Figura 2.33), apresenta as bandas a 505, 529, 542 e 571 nm e está conforme o que se conhece para espectros de UV/Vis obtidos para soluções de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ em dimetilsulfóxido [95]. Estas bandas aparecem na mesma região que as observadas no espectro de refletância difusa e numa solução de acetonitrilo/água 4:1, embora se observe uma diferente relação entre os vários picos que a observada nos casos anteriores, o que sugere que o solvente utilizado tem influência no espectro obtido, tal como enunciado por Weakley [95].

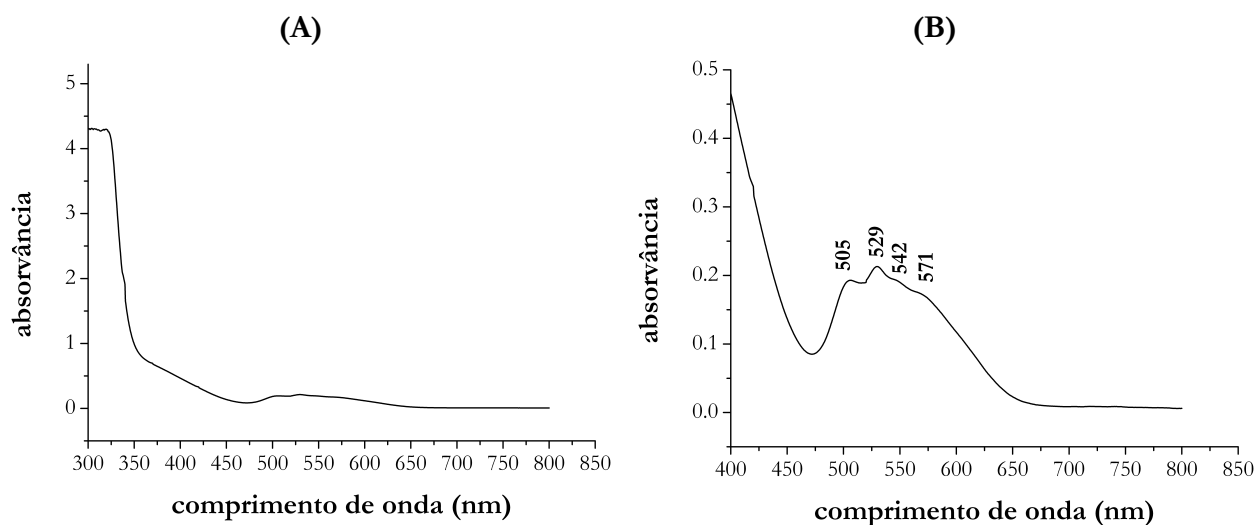


Figura 2.33. – (A) Espectro de UV/Vis do composto do $(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (4) em dms -d_6 , obtido da solução utilizada para os testes de RMN. (B) Expansão na zona do visível do espectro de (4).

Na Figura 2.34 apresentam-se os voltamogramas cíclicos obtidos para os compostos **4** e **5**, obtidos com o auxílio de eletrodos de pasta de carbono modificados. O voltamograma do composto **4**, apresenta dois pares de ondas quasi-reversíveis (Figura 2.34A) atribuíveis a processos redox W^{VI}/W^V , tal como o descrito para o anião $PW_{11}Co$ em soluções ácidas. [108,125,126]

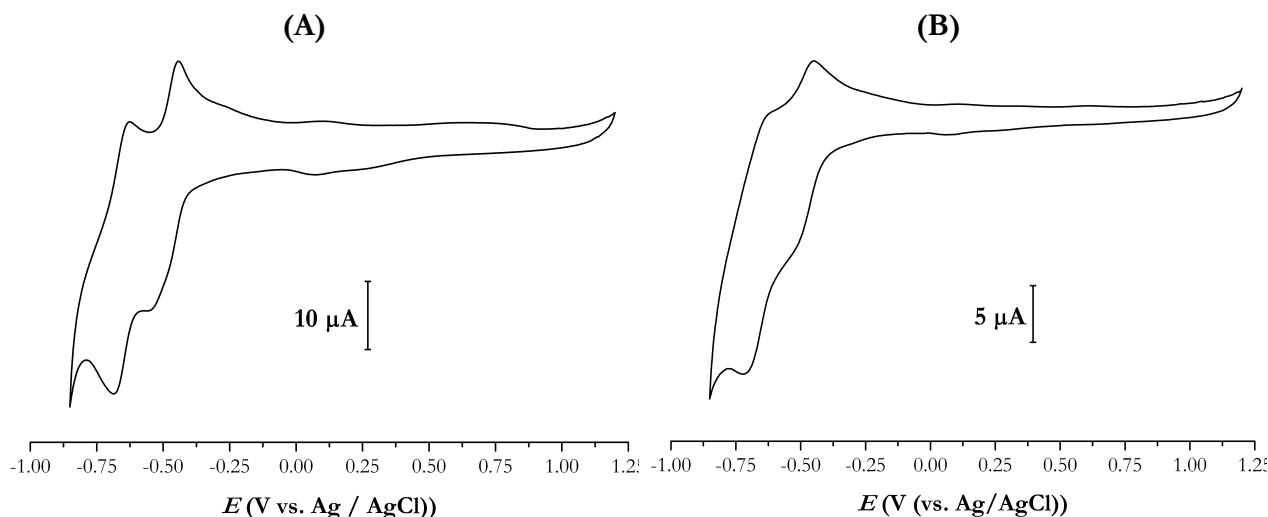


Figura 2.34. – Voltamograma cíclico de (Bmim)₅[(PW₁₁O₃₉Co^{II}(H₂O)] 0.5H₂O (4**) e (B) (Bmim)₄[PW₁₁O₃₉Mn^{III}(H₂O)] H₂O (**5**), obtido numa solução a pH = 2.0, tamponizada com H₂SO₄/Na₂SO₄. Velocidade de varrimento = 100 mV.s⁻¹.**

Estes processos dieletrónicos aparecem a $E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa})/2 = -499$ mV para o primeiro par redox e -735 mV para o segundo processo redox, com $|\Delta E_p| = |E_{pc} - E_{pa}| = 46$ e 48, respetivamente. Não se observaram picos referentes ao processo redox monoeletrónico Co^{II}/Co^{III} na gama de potenciais testada. O sinal do par eletrónico Co^{II}/Co^{III} , quando associado a polioxometalatos costuma aparecer no intervalo entre +800 e +1200 mV [102,108,127] e apresenta uma intensidade muito fraca [108]. Esta zona está muito próxima do pico de oxidação da água, pelo que o sinal do par Co^{II}/Co^{III} pode ficar oculto devido à oxidação da água. Esta situação tem-se já observado em outros estudos eletroquímicos de espécies $[PW_{11}O_{39}Co^{II}(H_2O)]^{5-}$ [71,126,128].

No voltamograma do composto **5**, observam-se dois picos a potenciais negativos, correspondentes aos processos eletrónicos envolvendo o par W^{VI}/W^V e localizados a $E_{1/2} = -474$ e -666 mV, com $|\Delta E_p|$ de 40 e 46 mV. O valor obtido para o primeiro processo redox encontra-se desviado para valores mais negativos, quando comparado com os valores conhecidos na literatura para o mesmo anião [51,112]. Este comportamento parece indicar que a associação do catião Bmim⁺ com o polioxoanião $[PW_{11}O_{39}Mn^{II}(H_2O)]^{5-}$ tem uma maior resistência à redução que os sais de tetrabutylamónio e de Cs⁺ do mesmo anião. Nas condições de medição utilizadas, não se conseguiu encontrar nenhum pico correspondente ao processo redox Mn^{II}/Mn^{III} . Este pico aparece referenciado na literatura como ocorrendo na zona entre +649 mV e +920 mV com o anião $[PW_{11}O_{39}Mn(H_2O)]^{4-}$ [71,94,112,129]. A não observação deste pico pode-se dever ao desvio para valores mais positivos devido à presença do catião Bmim⁺, tal como observado em outros compostos contendo polioxometalatos [13,27,37,130].

Tal como aconteceu com os sais de Bmim⁺ dos polioxoaniões contendo Fe^{III}, o estudo do sinal electroquímico com a variação da velocidade de varrimento veio revelar um eléctrodo instável com um tempo de vida bastante curto (2-3 horas) (Figura 2.35).

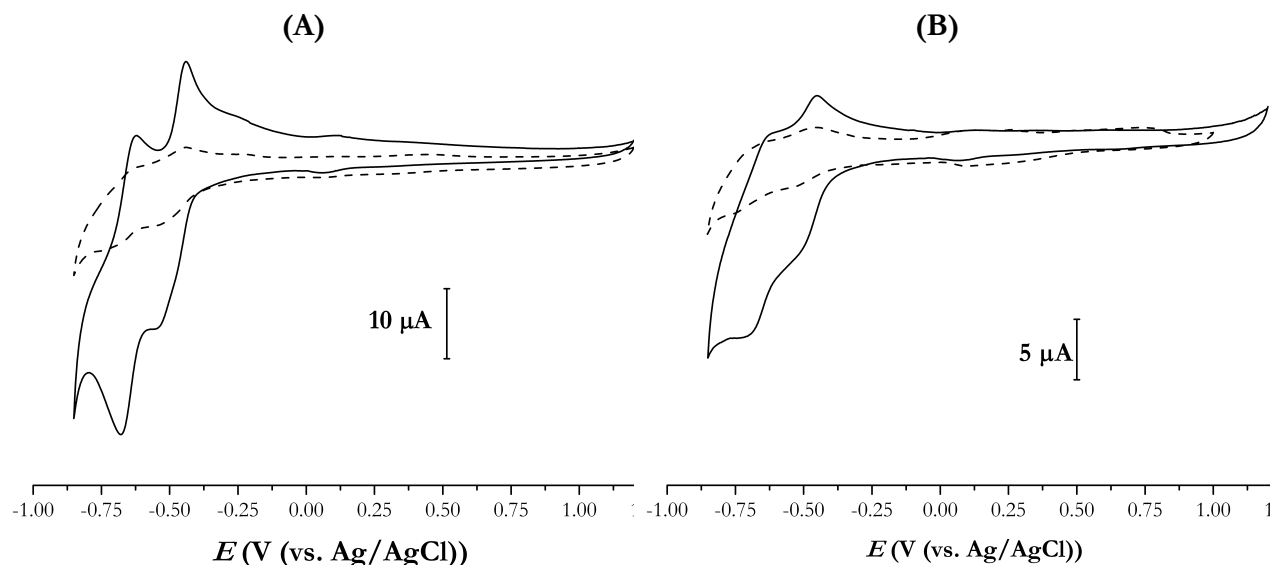


Figura 2.35. – Voltamogramas cíclicos obtidos para o composto 1, após o primeiro conjunto de multi-ciclos (a azul) e após o estudo do sinal electroquímico com a velocidade de varrimento (a vermelho). (A) (Bmim)₅[(PW₁₁O₃₉Co^{II}(H₂O))]·0.5H₂O (4) e (B) (Bmim)₄[PW₁₁O₃₉Mn^{III}(H₂O)]·H₂O (5). Velocidade de varrimento = 100 mV.s⁻¹.

2.3.2 Morfologia e estudos por difração de raios-X

A adição de BmimBr a uma solução aquosa contendo os polioxometalatos [PW₁₁O₃₉Co^{II}(H₂O)]⁵⁻ e [PW₁₁O₃₉Mn^{III}(H₂O)]⁴⁻, levou à formação imediata de um precipitado cor de rosa pouco cristalino. Da mesma forma que já se tinha observado para os compostos de Fe^{III}, também aqui se observam 2-3 picos relativamente largos na zona de 2θ compreendido entre 5-11°, seguidos de uma zona com picos mal definidos e pouco intensos a cerca de 15, 21 e 32 ° (Figura 2.36). A análise destes precipitados por microscopia eletrónica de varrimento, após deposição em fita adesiva de carbono mostrou a existência de agregados de partículas de dimensões sub-microscópica (200-600 nm) e morfologia variada, provavelmente devido à rápida precipitação dos compostos, tendo-se observado, em alguns casos uma coalescência parcial das partículas (Figura 2.37).

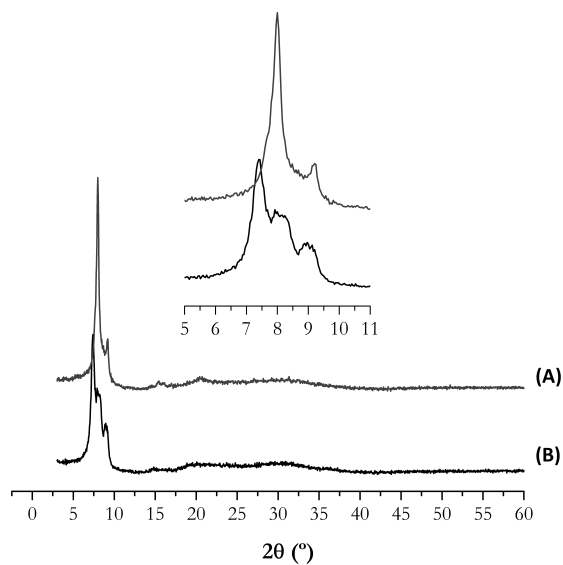


Figura 2.36. – Difratoogramas de pós dos compostos (A) $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5) e (B) $(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, (4).

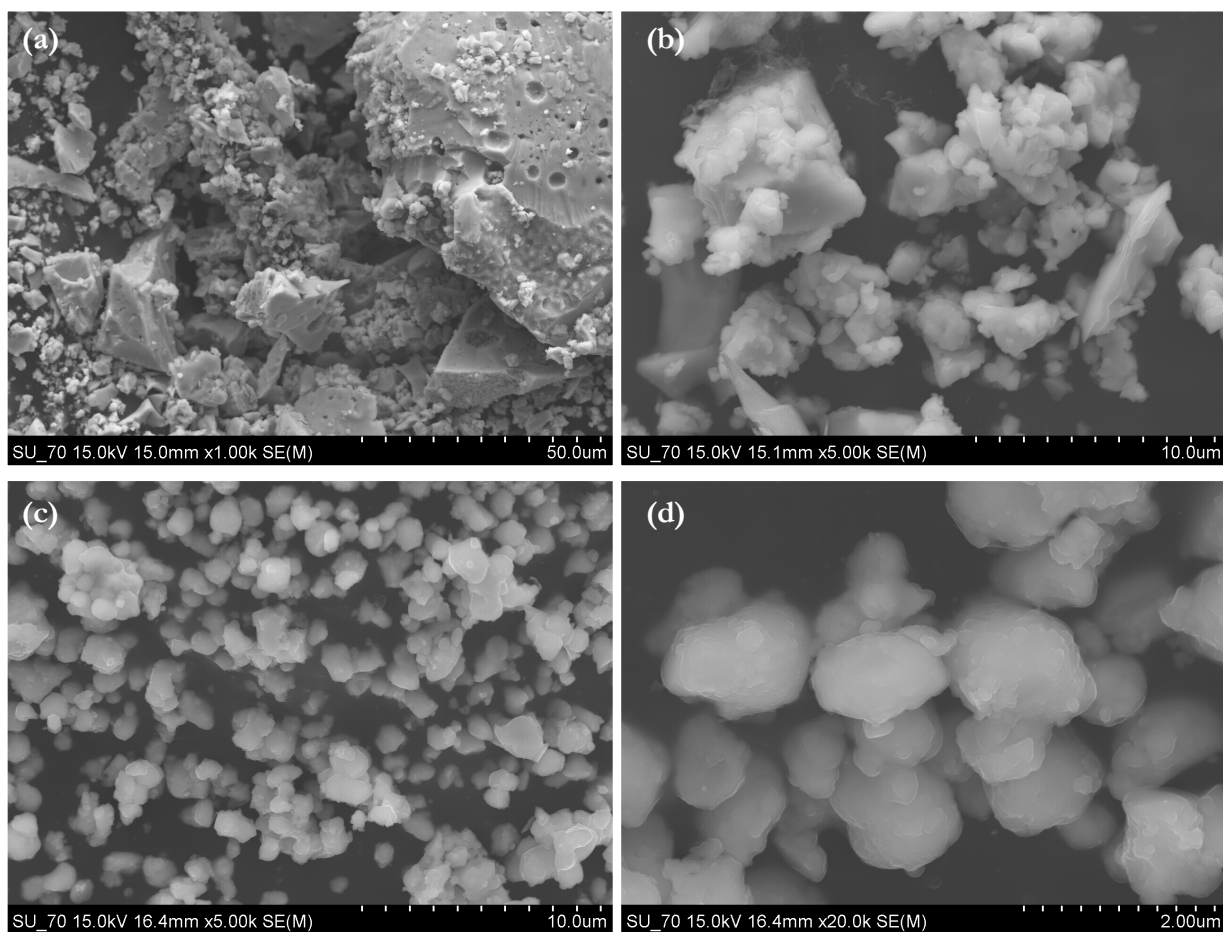


Figura 2.37. – Imagens, obtidas por microscopia eletrônica de varrimento dos compostos $(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, (4), (a) e (b) e $(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$, (5), (c) e (d) por precipitação.

A partir da solução mãe do composto de Co, conseguiu-se ainda obter, em sínteses diferentes, cristais referentes a dois compostos, com qualidade suficiente para análise por difração de raio-X de monocristal, de fórmulas $\text{Na}_2\text{K}(\text{Bmim})_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**4a**) e $\text{Na}(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**4b**). Em ambos os casos, os cristais obtiveram-se por evaporação à temperatura ambiente da solução mãe até que pequenas agulhas de cor rosa cristalizassem no copo. Os diferentes rácios de contra-catiões devem-se à utilização de utilização de KOH ao invés de NaOH, no acerto de pH (composto **4a**) e à utilização de um rácio $\text{Bmim}^+:\text{POM}$ de 7:1 (composto **4b**). A obtenção de compostos diferentes a partir de uma alteração do rácio contra-catião: POM já se tinha observado anteriormente para compostos contendo o contra-catião 2-amino-5-nitropiridina e o polioxometalatos $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, M = Mo, W [131].

A Tabela 2.8 apresenta informação estrutural dos dois compostos $\text{Na}_2\text{K}(\text{Bmim})_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**4a**) e $\text{Na}(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**4b**) analisados por difração de raios-X de monocristal.

Tabela 2.8. – Informação cristalográfica das estruturas analisadas por difração de raio-X de monocristal $\text{Na}_2\text{K}(\text{Bmim})_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**4a**) e $\text{Na}_2(\text{Bmim})_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**4b**)

Designação do composto	4a		4b	
Fórmula do composto	$\text{Na}_2\text{K}(\text{Bmim})_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		$\text{Na}(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	
Fórmula Empírica	$\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{CoKN}_4\text{Na}_2\text{O}_{47}\text{PW}_{11}$		$\text{C}_{64}\text{H}_{126}\text{Co}_2\text{N}_{16}\text{Na}_2\text{O}_{83}\text{P}_2\text{W}_{22}$	
Peso molecular	3241.880		6741.27	
Sistema cristalino	Ortorrômbico		Monoclínico	
Grupo espacial	Pcca		P2 ₁ /c	
Dimensões da célula unitária	a = 35.3082(12)	$\alpha = 90.00^\circ$	a = 13.1897(4)	$\alpha = 90.00^\circ$
	b = 19.8450(6)	$\beta = 90.00^\circ$	b = 37.7704(12)	$\beta = 93.242(2)^\circ$
	c = 16.4662(6)	$\gamma = 90.00^\circ$	c = 29.1390(9)	$\gamma = 90.00^\circ$
Volume (Å ³)	11537.7(7)		14493.2(8)	
Densidade (calculada) (Mgm ⁻³)	3.733		3.089	
Coefficiente de absorção (mm ⁻¹)	22.335		17.725	
Temperatura (K)	150(2)		150(2)	
Factor-R	4.63		4.36	
Z	8		4	

A Figura 2.38 apresenta a unidade assimétrica do composto **4a**. Como se pode ver, a unidade assimétrica consiste em dois catiões Bmim^+ , dois catiões Na^+ , um catião K^+ e sete moléculas de água (uma das quais com uma ocupação de 0.5) à volta de uma estrutura de Keggin. A presença de cinco catiões indica estarmos perante um anião pentavalente, o que sugere a existência de um centro de Co. De facto, o refinamento efetuado permitiu identificar três possíveis posições na estrutura de Keggin para o átomo de Co, nos octaedros W(10), W(11) e W(12) ($\text{W}(10) = 0.90$ e $\text{Co}(10) = 0.10$; $\text{W}(11)=0.50$ e $\text{Co}(11)=0.50$; $\text{W}(12)=0.60$ e $\text{Co}(12)=0.40$), o que torna esta estrutura menos desordenada do que aquilo que se costuma observar para aniões mono-substituídos, onde o heterometal muitas vezes não aparece identificado devido a desordem cristalográfica [72].

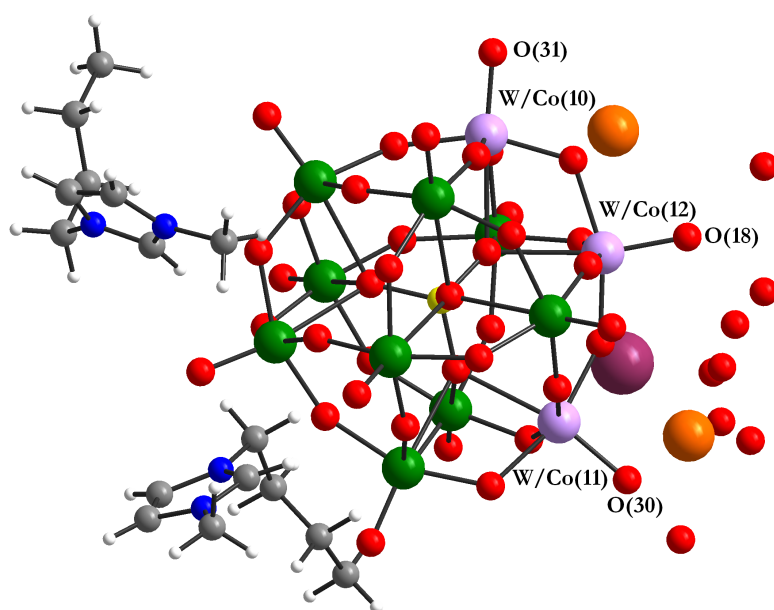


Figura 2.38. – Unidade assimétrica da estrutura com a fórmula $\text{Na}_2\text{K}(\text{Bmim})_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4a).
Esquema de cores: O, vermelho; P, amarelo; W, verde; W/Co, roxo; C, cinzento; N, azul; Na, laranja; K, violeta.

O tetraedro de fósforo central não se apresenta deformado, apesar da substituição parcial de três centros de W^{VI} por Co^{II} . As ligações P – O deste tetraedro estão dentro do esperado para estruturas do tipo Keggin [96,108,110,132], com três ligações com comprimentos entre 1.534(8) e os 1.540(7) Å e uma ligação de 1.551(8) Å (Tabela 2.9). Em redor deste tetraedro, observam-se 12 octaedros de W ou W/Co distorcidos. As ligações W – O e Co – O encontradas para a estrutura de Keggin (Tabela 2.9) estão concordantes com o que se conhece para aniões $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}\text{Z}]^{5-}$ (Z = H_2O ou um ligando orgânico) [96,110,111,132]. Observa-se, em todos os octaedros de W, a existência de uma ligação curta M–O, com comprimento entre 1.7 e 1.72 Å. Em dois dos octaedros com ocupação parcial do Co – W(11) e W(12) – o comprimento de ligação curta M–O varia entre 1.781(9) e 1.854(9) Å, devido à substituição do átomo de W pelo de Co. De entre estes, o maior desvio da ligação curta observado para o octaedro Co/W(11) vem confirmar a maior probabilidade da presença do átomo de Co nesta posição. Do mesmo modo, comprimento da ligação curta M – O do octaedro Co/W(10) em linha com o observado para os octaedros de W indica uma ocupação parcial do Co vestigial.

Tabela 2.9. – Alguns comprimentos de ligação (Å) relativos à estrutura cristalina do $\text{Na}_2\text{K}(\text{Bmim})_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4a).

Ligação		[Å]	Ligação		[Å]
			P(1)–O(5)		1.534(8)
			P(1)–O(13)		1.538(7)
			P(1)–O(16)		1.540(7)
			P(1)–O(39)		1.551(8)
Ligações M-O					
		<i>Plano equatorial</i>	<i>Plano axial</i>		
W/Co(10)	W/Co–O	1.872(9)- 1.930(8)	W/Co–O _{curta}		1.715(9)
			W/Co–O _{longa}		2.436(7)
W/Co(11)	W/Co–O	1.924(9)-2.026(8)	W/Co–O _{curta}		1.854(9)
			W/Co–O _{longa}		2.409(7)
W/Co(12)	W/Co–O	1.880(8)- 2.030(9)	W/Co–O _{curta}		1.781(9)
			W/Co–O _{longa}		2.411(7)
W(1)	W–O	1.895(9)-1.936(8)	W–O _{curta}		1.700(8)
			W–O _{longa}		2.447(7)
W(2)	W–O	1.850(8)- 1.938(7)	W–O _{curta}		1.708(8)
			W–O _{longa}		2.426(7)
W(3)	W–O	1.874(9)- 1.930(8)	W–O _{curta}		1.707(8)
			W–O _{longa}		2.438(8)
W(4)	W–O	1.848(8)- 1.954(7)	W–O _{curta}		1.722(8)
			W–O _{longa}		2.440(7)
W(5)	W–O	1.892(8)- 1.918(8)	W–O _{curta}		1.707(9)
			W–O _{longa}		2.444(8)
W(6)	W–O	1.878(9)- 1.932(9)	W–O _{curta}		1.720(8)
			W–O _{longa}		2.461(7)
W(7)	W–O	1.849(8)- 1.987(8)	W–O _{curta}		1.711(8)
			W–O _{longa}		2.441(7)
W(8)	W–O	1.880(9)- 1.955(8)	W–O _{curta}		1.712(9)
			W–O _{longa}		2.440(8)
W(9)	W–O	1.892(8)- 1.923(8)	W–O _{curta}		1.713(8)
			W–O _{longa}		2.435(8)

Nas Figura 2.39 e Figura 2.40 estão representados os empacotamentos do composto $\text{KNa}_2(\text{Bmim})_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ segundo as direções [100] e [001]. Os aniões de Keggin encontram-se posicionados de maneira a que os octaedros de W/Co estejam orientados uns para os outros, formando uma camada aniônica juntamente com os cátions inorgânicos e as moléculas de água. No entanto, não se observam ligações Co–O–Co ou Co–O–W entre os vários aniões de Keggin, pelo que esta camada se estabiliza através de interações entre os oxigénios terminais dos aniões de Keggin, os cátions inorgânicos e as moléculas de água (K/Na–O entre 2.65(2) e 3.007(10)Å). Entre estas camadas encontram-se os cátions orgânicos Bmim⁺, verificando-se ao

longo das direções [100] e [001] uma alternância entre a camada orgânica e a camada formada pelos aniões Keggin, cátions Na^+ e K^+ e as moléculas de água. Tal como se pode observar na

Figura 2.40, e em mais detalhe na Figura 2.41, dois dos cátions Bmim^+ , encontram-se sobrepostos e com os substituintes butilo direcionados em direções opostas, tendo-se encontrado interações π - π entre os anéis imidazólio destes cátions. Para além das interações π - π já referidas, observam-se ainda interações $\text{C-H}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$ (2.464- 2.9611 Å) que têm um papel na estabilização das diferentes camadas que constituem esta estrutura, tal como já se observava para o composto $(\text{Bmim})_{10}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}]_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Secção 3.3.2) e já encontradas noutros compostos contendo o cátion imidazólio [5,75].

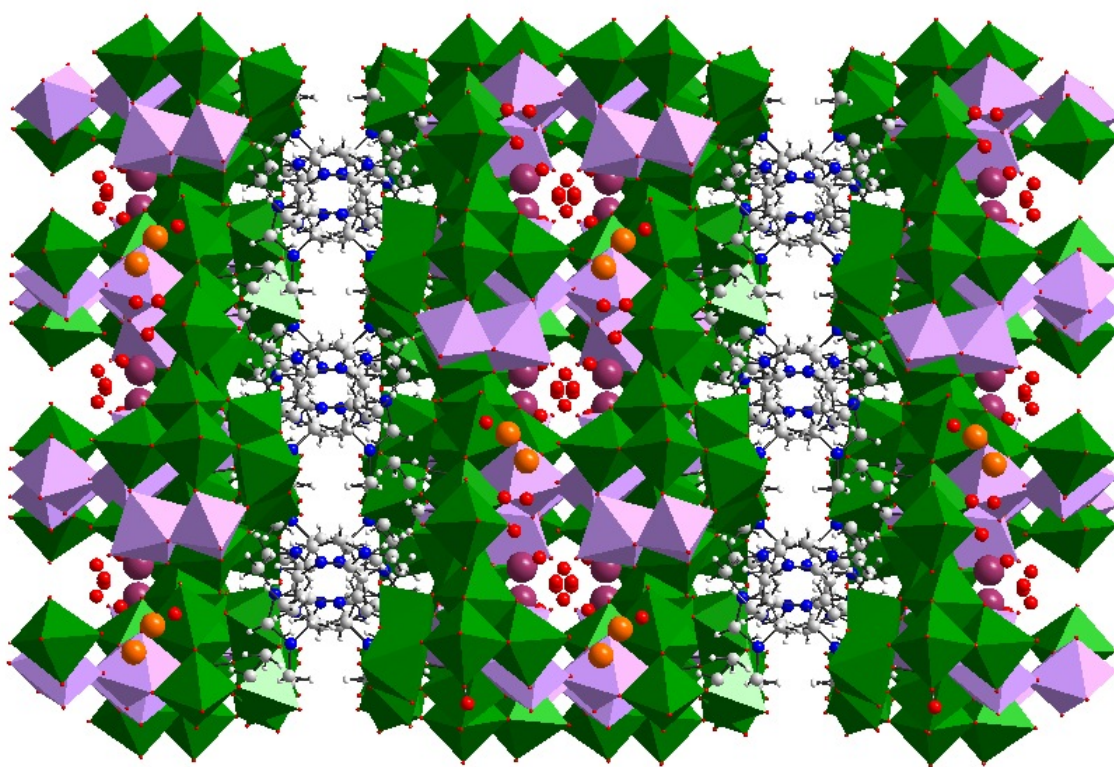


Figura 2.39. – Empacotamento observado para o $\text{Na}_2\text{K}(\text{Bmim})_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4a), segundo a direção [100]. Esquema de cores: O, vermelho; P, amarelo; W, verde; W/Co, rosa; C, cinzento; N, azul; Na, laranja; K, violeta.

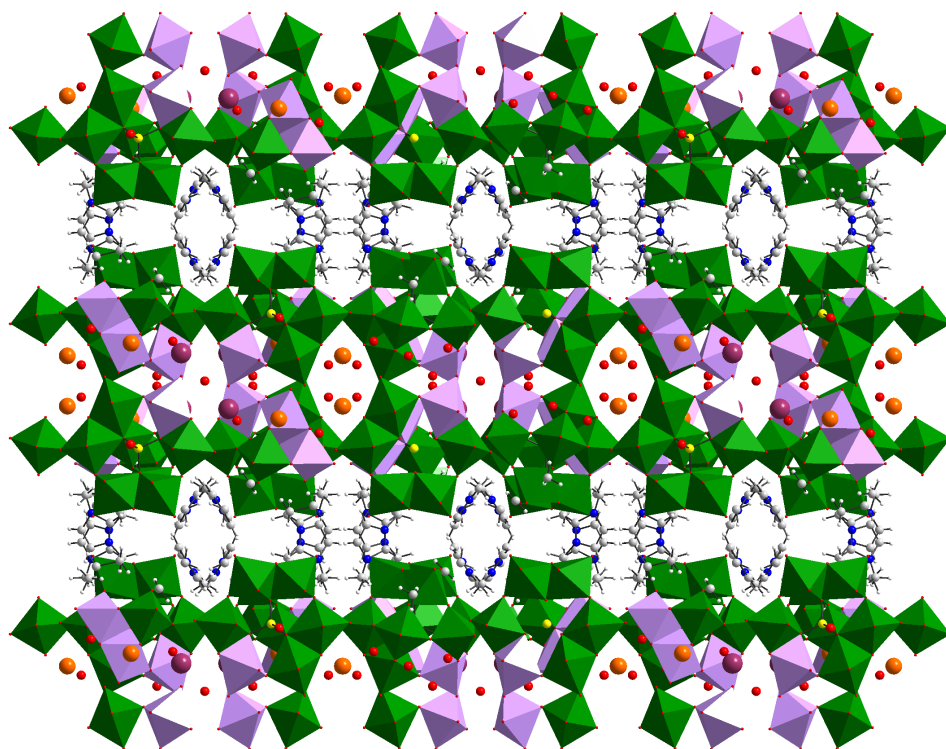


Figura 2.40. – Empacotamento observado para o $(\text{Bmim})_2\text{KNa}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (4a), segundo a direção [001]. Esquema de cores: O, vermelho; P, amarelo; W, verde; W/Co, rosa; C, cinzento; N, azul; Na, laranja; K, violeta.

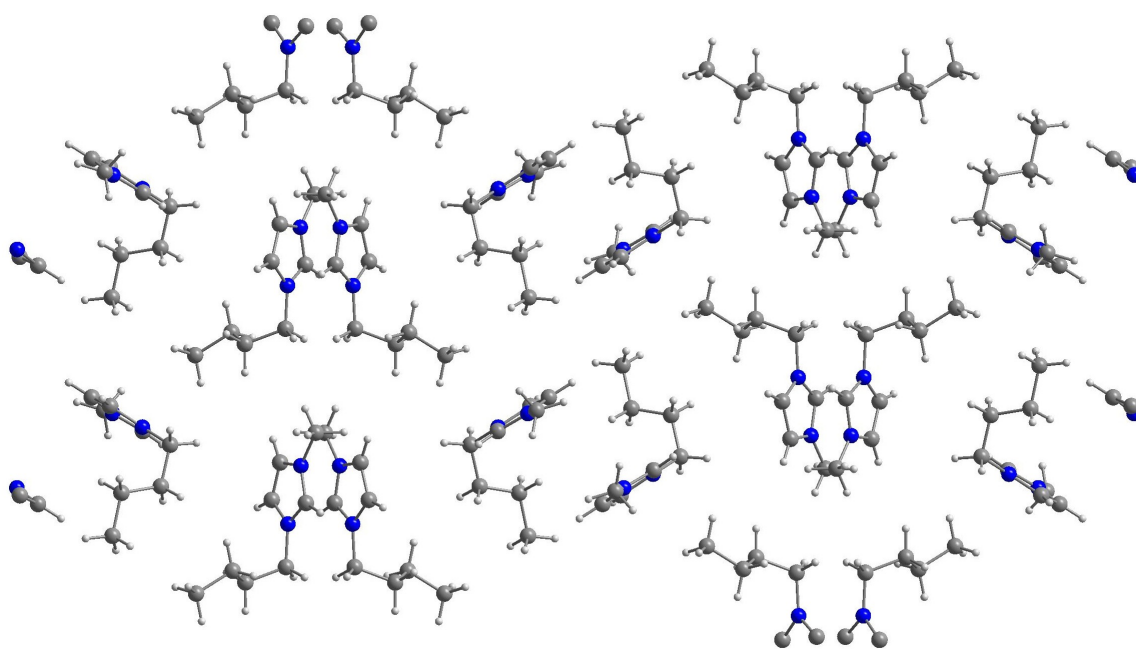


Figura 2.41. – Arranjo dos cátions Bmim^+ na estrutura 4a, segundo a direção [010]. Esquema de cores: C, cinzento; N, azul.

A Figura 2.42 apresenta a unidade assimétrica do composto $\text{Na}(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**4b**). Neste caso, a unidade assimétrica contém dois aniões de Keggin de fórmula $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ (identificados como Pom1 e Pom2), um dos quais apresentam três octaedros com ocupação parcial de Co. Nesta mesma unidade assimétrica, podem-se ainda observar oito catiões Bmim^+ , um dos quais apresenta fatores de temperatura um pouco elevados – razão pela qual não se refinou anisotropicamente – e três catiões Na^+ , dois dos quais apresentam uma ocupação de 0.5. Tanto as ligações como os ângulos encontrados para a estrutura de Keggin (Tabela 2.10) estão conformes com o que se conhece para aniões $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}\text{Z}]^{5-}$ ($\text{Z} = \text{H}_2\text{O}$ ou um ligando orgânico) [96,110,111,132]. As ligações P – O de ambos os tetraedros centrais estão dentro do esperado para estruturas do tipo Keggin [130,131,142,143], com comprimentos de ligação entre 1.528(8) e os 1.545(8) (Tabela 2.10). Ambos os tetraedros centrais permanecem, assim, inalterados, apesar da substituição de um centro W^{VI} por um Co^{II} , no Pom1, e da substituição parcial de três W^{VI} por Co^{II} no Pom2.

Tabela 2.10. – Alguns comprimentos de ligação (Å) e ângulos (°) relativos ao $\text{Na}(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$. (4b**).**

Pom1		Pom2	
Ligação	[Å]	Ligação	[Å]
P(1)–O(1)	1.539(7)	P(2)–O(53)	1.528(8)
P(1)–O(2)	1.534(6)	P(2)–O(54)	1.531(7)
P(1)–O(3)	1.537(7)	P(2)–O(64)	1.531(8)
P(1)–O(4)	1.545(7)	P(2)–O(76)	1.540(9)
PLANO EQUATORIAL			
Co(1)–O	2.014(8)- 2.072(8)	Co/W(21)–O	1.965(11)- 2.028(11)
		Co/W(22)–O	1.957(9)- 2.016(8)
		Co/W(23)–O	1.895(9)- 1.861(10)
W–O	1.766(8)-2.049(8)	W–O	1.799(8)-2.018(10)
PLANO AXIAL			
Co(1)–O(66)	2.078(9)	Co/W(21)–O(55)	1.851(12)
		Co/W(22)–O(67)	1.786(9)
		Co/W(23)–O(65)	1.728(10)
W–O _{curta}	1.693(8)-1.725(8)	W–O _{curta}	1.684(9)-1.753(11)
Co(1)–O(3)	2.320(7)	Co/W(21)–O(76)	2.400(8)
		Co/W(22)–O(76)	2.412(7)
		Co/W(23)–O(76)	2.416(8)
W–O _{longa}	2.414(7)-2.490(7)	W–O _{longa}	2.410(9)-2.500(9)

A rodear os tetraedros PO_4 , encontraram-se doze octaedros de W/Co desordenados contendo um centro metálico rodeado de seis átomos de oxigénio, como os que normalmente se encontram

num polioxoanião do tipo Keggin. Numa das estruturas de Keggin (referido na Tabela 2.10 como Pom1) conseguiu-se identificar o centro de Co^{II} (indicado na Figura 2.42 com a cor rosa); no outro anião, encontraram-se três posições possíveis para o átomo de Co (octaedros W(21), W(22) e W(23), com uma ocupação parcial de 0.50, 0.33 e 0.17, respetivamente). Para além do centro de Co^{II} , existem no mesmo anião mais quatro átomos de W desordenados e que se refinaram entre duas posições x e $1-x$. Mais uma vez, os cristais apresentam uma desordem bastante menor que normalmente encontrada em estruturas contendo aniões de Keggin mono-substituídos [72].

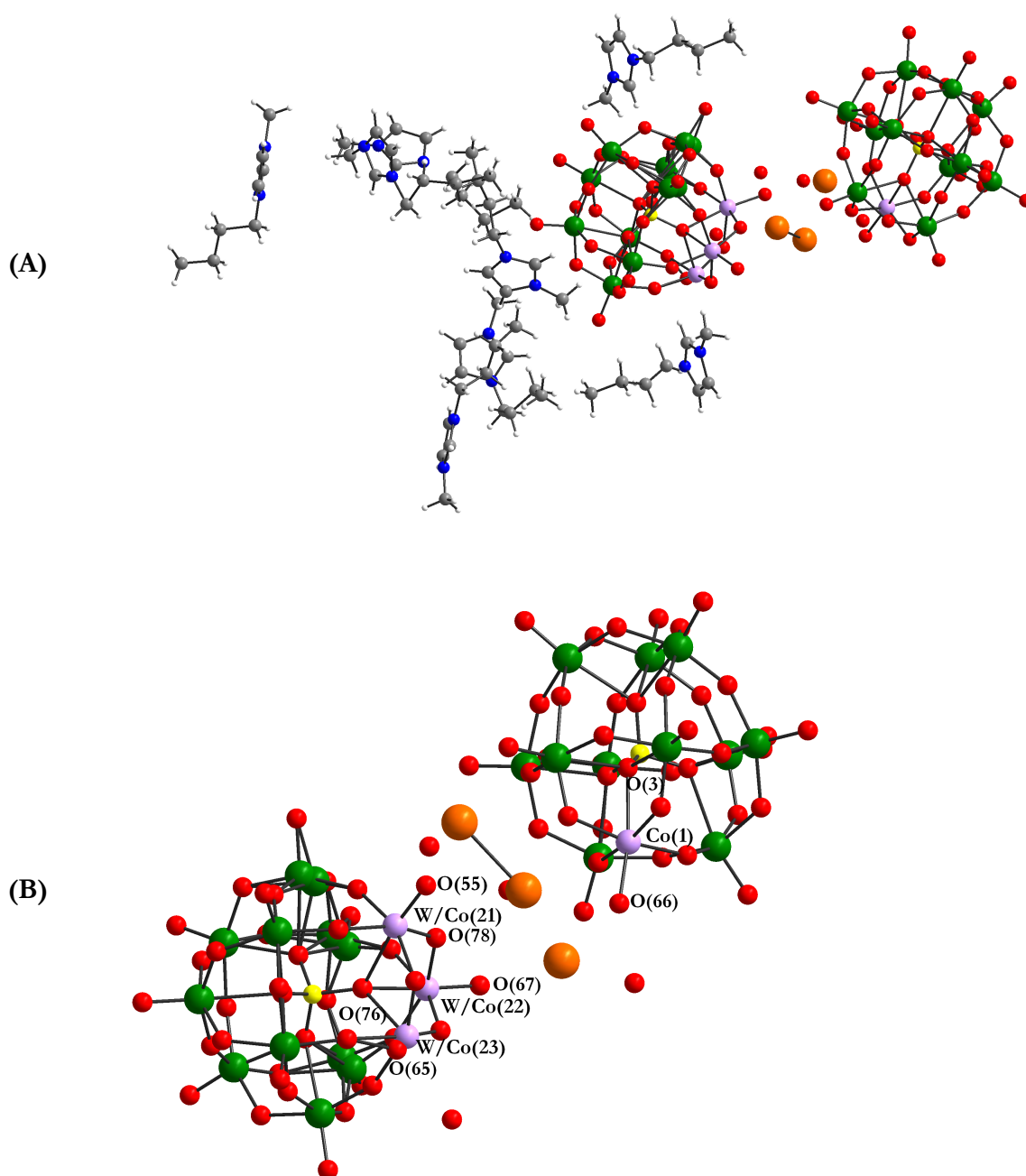


Figura 2.42. – (A) Unidade assimétrica da estrutura com a fórmula $\text{Na}(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (4b); (B) Estrutura dos polioxoaniões presentes na unidade assimétrica, com indicação de alguns dos elementos. Esquema de cores: O, vermelho; P, amarelo; W, verde; W/Co, verde claro; Co, magenta; C, cinzento; N, azul; Na, laranja.

Tal como no composto **4a**, também neste caso os aniões de Keggin se encontram posicionados de modo a que os octaedros de W/Co estejam orientados uns para os outros. Os dois tipos de aniões, Pom1 e Pom2, estão ligados entre si através de interações entre os oxigénios terminais dos aniões de Keggin, os cátions inorgânicos e as moléculas de água $O_{\text{keggin}}\text{-Na-O}_{\text{H}_2\text{O}}$. Os cátions Bmim^+ encontram-se à volta destas unidades (Figura 2.43). Mais uma vez, não se encontraram ligações Co-O-Co ou Co-O-W entre os vários aniões de Keggin (Figura 2.43). Não foi possível determinar a posição dos hidrogénios das águas, pelo que a análise das pontes de hidrogénio fica comprometida.

Para além das interações $\pi\text{-}\pi$ já referidas, observam-se ainda interações $\text{C-H}\cdots\text{O}_{\text{POM}}$ que têm um papel na estabilização da estrutura, tal como já se observava no cristal de $(\text{Bmim})_{10}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}_2\text{O}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Secção 3.3.2) e já encontradas noutros compostos contendo o catião imidazólio [5,75].

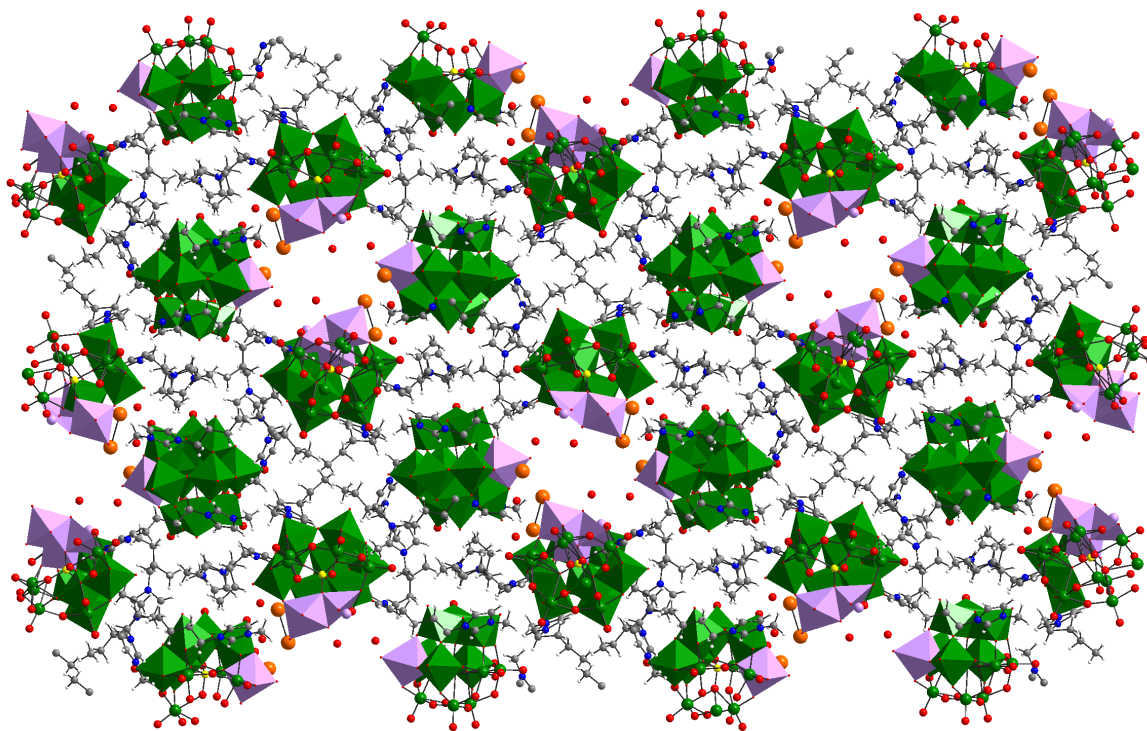


Figura 2.43. – Empacotamento observado para o $\text{Na}(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (**4b**), segundo a direção cristalográfica a. Esquema de cores: O, vermelho, P, amarelo, W, verde, W/Co, verde claro; Co, magenta, C, cinzento, N, azul; Na, laranja.

2.3.3 Estabilidade térmica

As análises termogravimétricas efetuadas aos compostos **4** e **5** (Figura 2.44), indicam que as águas de cristalização saem antes dos 100 °C (perdas de massa de 0.27 e 0.55%, respetivamente). Também para estes compostos, o total de perda de massa encontrado estava de acordo com a fórmula química proposta (perdas de massa de 21.5 e 17.85% para os compostos **4** e **5**,

respetivamente). A segunda perda de massa, relativa à decomposição do catião orgânico, inicia-se entre os 300 e os 325 °C, colocando-os, a nível de estabilidade, a par dos compostos **1** a **3**. Em ambos os casos, a degradação concluiu-se a temperaturas superiores a 600 °C, com a conversão dos compostos nos óxidos correspondentes.

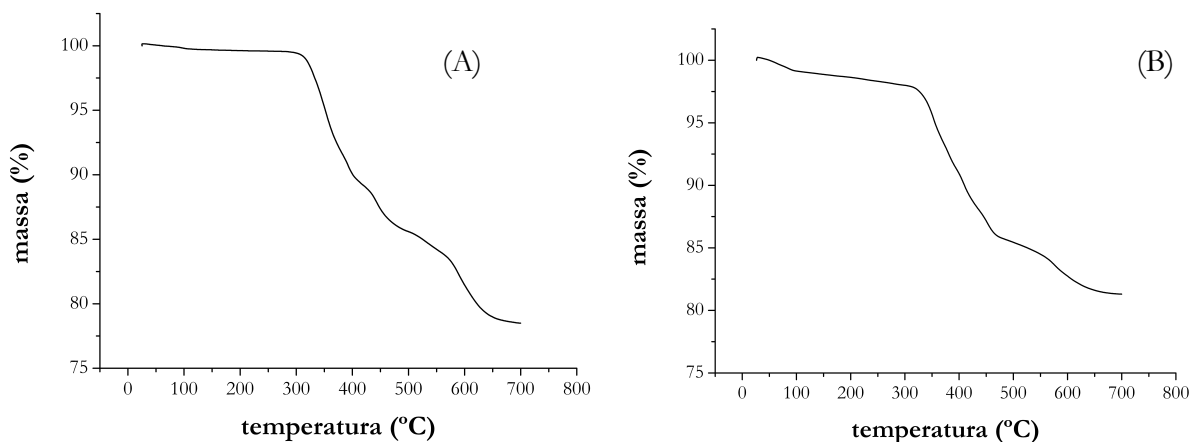


Figura 2.44. – Termogramas de (A) $(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**4**); (B) $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (**5**)

Fez-se ainda a queima dos compostos **4** e **5** em condições análogas às descritas para os compostos de Fe, entre os 100 e os 650 °C, com recolha de amostras a cada 25 °C, para análise por espectroscopia de absorção de infravermelho.

Os espectros de infravermelho obtidos até 250 °C para o composto **4**, não apresentam diferenças quando comparados com o espectro tirado à temperatura ambiente. Acima desta temperatura, podem-se detetar várias transformações tanto na entidade inorgânica, como na entidade orgânica. Assim, a 300 °C observa-se a diminuição da banda a 705 cm^{-1} e, a 350 °C, a diminuição da banda a 750 cm^{-1} (Figura 2.45A). Tal como indicado em 2.3.1, ambas as bandas estão relacionadas com a ligação W–O–Co, pelo que a diminuição destas bandas sugere o início da transformação do anião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}]^{5-}$ em $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. A diminuição da banda a 1072 cm^{-1} (a 300 °C), seguido de um aumento da banda posicionada a 1079 cm^{-1} (a 350 °C), ambas referentes à ligação P–O, vem reforçar esta explicação. A 400 °C, observa-se maioritariamente o espectro do $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, observando-se apenas um ombro a 743 cm^{-1} , ao passo que a 450 °C, apenas se encontram as bandas relativas à estrutura completa de Keggin (Figura 2.45A). A comparação com os dados disponíveis na literatura para outros materiais híbridos orgânico/inorgânicos contendo o polioxoanião de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{L})]^{4-}$ (L = ligando) mostra que este composto possui uma estabilidade térmica bastante superior à do sal de TBA⁺, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (cujo início da decomposição se dá a 163 °C) [50] e comparável à observada para os sais de $[\text{Co}(\text{dpa})_2(\text{OH}_2)_2]_2[\text{Hdpa}][\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]$ (dpa = di-2-dipiridilamina) e $(4,4'\text{-bipyH})_2[\text{PCoW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4,4'-bipy = 4,4'-bipiridina), com os compostos a manterem-se estáveis até temperaturas próximas dos 300 °C [105].

O estudo da decomposição térmica do composto **5** por espectroscopia de absorção de infravermelho, permite observar um passo adicional na decomposição da entidade inorgânica para além da conversão do anião mono-substituído na estrutura de Keggin completa. Com efeito, observou-se a 200 °C o desvio das bandas referentes à ligação P–O de 1071 e 1089 cm^{-1} para 1054 e 1071 cm^{-1} (Figura 2.45B). Na seção 2.3.1, referiu-se que estas bandas se deviam, em polioxometalatos do tipo $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}(\text{H}_2\text{O})\text{Mn}]^n$ à presença de um centro metálico Mn^{II} [50,105,112–

114]. No entanto, a queima do composto na presença de ar levanta a hipótese de ocorrer uma oxidação do centro de Mn^{III} a Mn^{IV} . Para resolver esta questão, repetiu-se a queima do composto na mufla segundo as mesmas condições que anteriormente e tirou-se espectros de refletância difusa a cada 25 °C. Os espectros obtidos até aos 200 °C, observa-se o alargamento da banda a ~500 nm e o aparecimento de uma banda a 390 nm (Figura 2.46). Nenhuma destas bandas corresponde a bandas conhecidas para polioxoaniões do tipo $[\text{XW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Si}, \text{B}, \text{Zn}$) [129] ou mesmo em sais contendo o centro Mn^{IV} , como o $\text{Na}_7[\text{Mn}(\text{HIO}_6)_2(\text{H}_2\text{IO}_6)] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ [133]. A existência da banda $d-d$ do centro Mn^{III} a 200 °C (Figura 2.46), temperatura à qual já se observou o desvio das bandas relativas à ligação P – O no espectro de infravermelho (Figura 2.45) leva a supor que o estado de oxidação do Mn não se altera. Nesse caso, o desvio da banda P – O observado no espectro de infravermelho pode-se dever à saída da molécula de água, obtendo-se assim o anião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}]^{4-}$. Esta perda leva à alteração da geometria do centro Mn^{III} de octaédrico para piramidal quadrado, que já não tem distorção de Jahn-Teller. O estado fundamental deixa assim de estar degenerado, o que faz com que a banda de P–O apareça na mesma zona que os restantes aniões de Keggin mono-substituídos e a banda $\text{O} \rightarrow \text{Mn}^{\text{III}}$ se desloque para comprimentos de onda mais altos. O espectro de refletância difusa do composto $(\text{Dmim})_2(\text{HMim})\text{Na}_6[(\text{AsW}_9\text{O}_{33})_2\{\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})\}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Dmim}=1,3\text{-Dimetilimidazólio}$; $\text{Mim}=1\text{-Metilimidazólio}$), onde o centro Mn^{III} assume uma geometria piramidal quadrada, apresenta um ombro a um comprimento de onda próximo dos 380 nm [29] parece suportar esta hipótese.

Já a comparação da evolução térmica do sal de Bmim^+ do heteropolianião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}]^{4-}$ com o que se conhece da literatura para outros sais do mesmo anião revela-se menos exaustiva, uma vez que não existe muito trabalho publicado sobre síntese de compostos envolvendo este polioxometalato. Daquilo que se conhece, o composto **5** tem uma maior resistência a perdas de massa por degradação térmica do que os seus análogos de TBA [144] e de aminoácidos [126], cujo início da decomposição da parte orgânica ocorre a 190-200 °C. A comparação com o sal de TBA do polioxotungstato contendo Mn^{II} , mostra que **5** começa a perda de massa por degradação térmica a uma temperatura superior à do sal $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (início da decomposição do orgânico a 150 °C) e à de sais de organocomplexos de metais de transição (cuja perda de massa se inicia a temperaturas entre 200 e 300 °C) [105].

Mais uma vez, os dados obtidos não permitiram obter mais informações sobre a decomposição dos catiões orgânicos durante o tratamento térmico. No entanto, a banda a 1165 cm^{-1} , devido a vibrações do anel imidazólio apenas se manifesta totalmente ausente a aquecimentos superiores a 400 °C.

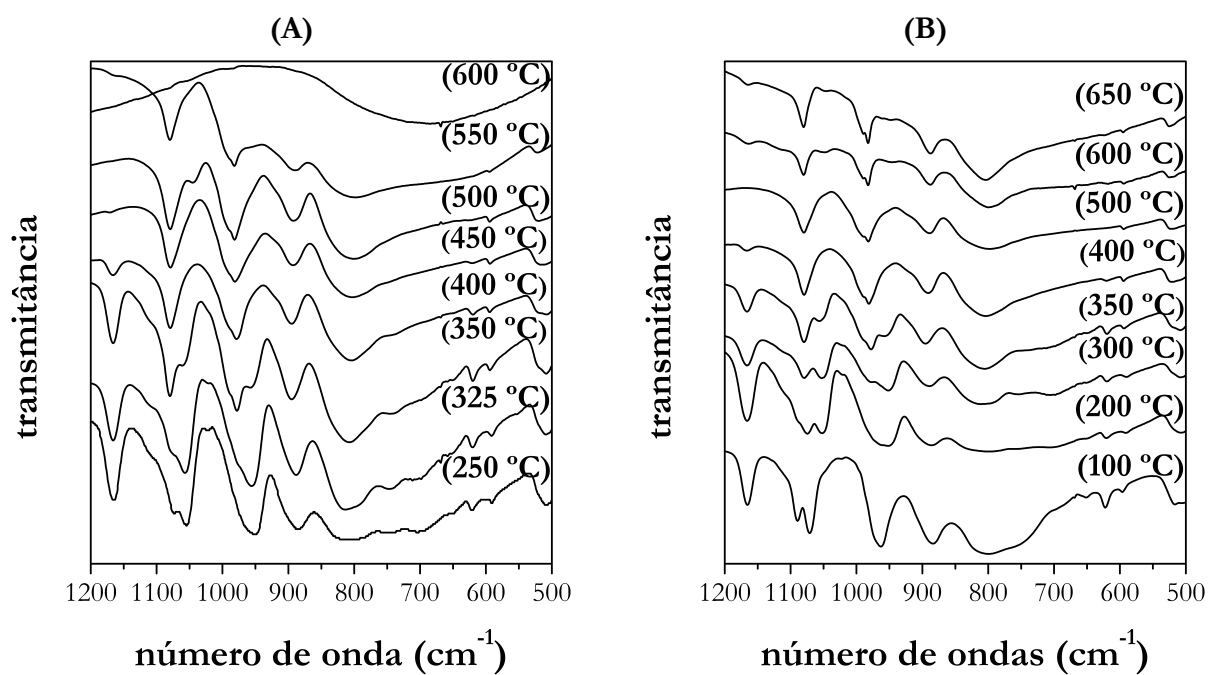


Figura 2.45. – Espectros de infravermelho do composto (A) $(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (4) e (B) $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ aquecido a diferentes temperaturas.

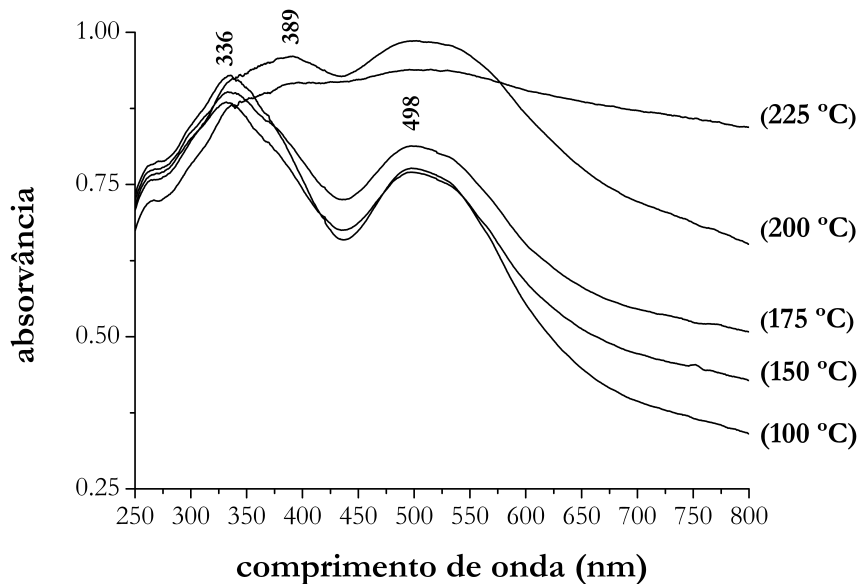


Figura 2.46. – Espectros de refletância difusa de $(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ aquecido a diferentes temperaturas.

2.4 Conclusões

Os resultados aqui apresentados vêm mostrar o interesse da associação do catião Bmim⁺ a polioxometalatos do tipo Keggin mono-substituídos.

A associação com fosfotungstatos do tipo Keggin contendo centros de Fe^{III} permitiu, pela primeira vez, a síntese do complexo monomérico e dimérico com o mesmo catião por métodos de síntese de bancada. Tal possibilitou o estudo comparativo entre os dois compostos e contribuiu para uma melhor compreensão dos processos que levam à formação de dímeros de Fe contendo polioxometalatos. A caracterização no estado sólido permitiu encontrar processos que possibilitem a distinção entre os dois materiais através de várias técnicas, nomeadamente espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de refletância difusa, medição do momento magnético e espectroscopia de MAS-RMN de ³¹P. Os estudos efectuados em solução permitiram confirmar que o pH tem uma elevada importância na formação e estabilidade do dímero em soluções aquosas e CH₃CN/H₂O 4:1 e avançar com a proposta de um mecanismo para a formação da espécie dimérica em solução. A preparação do sal de Bmim⁺ do silicotungstato de Fe^{III} [SiW₁₁O₃₉Fe(H₂O)]⁵⁻ pretendia estender este estudo a polioxometalatos contendo outros heteroátomos. Contudo, não se conseguiu isolar o composto dimérico.

O isolamento dos complexos monomérico e dimérico com o mesmo catião por simples manipulação do pH chama a atenção para a possibilidade de que o contra-catão possa ter alguma influência na precipitação da espécie dimérica ou, em alternativa, na espécie monomérica, já que não se conhece nenhum outro catião capaz de isolar ambos os aniões seletivamente de uma forma eficaz. Os dados disponíveis na literatura não permitem tirar conclusões seguras sobre o tipo de catião que possa favorecer a formação da espécie dimerica, pelo que mais estudos com outros catiões se tornam necessários de modo a entender melhor o papel do contra-catão na formação de espécies diméricas.

No caso dos compostos contendo Co^{II} e Mn^{III}, a reação com Bmim⁺ permitiu obter os compostos espectáveis (Bmim)₅[PW₁₁O₃₉Co(H₂O)] · 0.5H₂O e (Bmim)₄[PW₁₁O₃₉Mn^{III}(H₂O)] · H₂O. Conseguiu-se detetar a presença dos centros de Co^{II} e Mn^{III} por várias técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia de absorção de infravermelho, a refletância difusa e o UV/vis. A análise efectuada a partir dos dados obtidos por estas técnicas tentou explorar aspetos da sua caracterização ainda pouco abordados, com vista a uma maior sistematização da informação disponível. Esta abordagem permitiu fixar, no caso da espectroscopia de absorção de infravermelho, valores para as bandas P-O e W-O-M (M = Co e Mn) dos polioxoaniões estudados que se podem observar nos espectros de absorção de infravermelho, levando assim a uma mais fácil identificação de futuros compostos contendo aniões do tipo [PW₁₁O₃₉M(H₂O)]ⁿ⁻ (n = 4 e M = Mn^{III}; n = 5 e M = Co^{II}, Mn^{II}). A utilização destes mesmos estudos permitiu também entender melhor o mecanismo de decomposição térmica do anião [PW₁₁O₃₉Mn^{III}(H₂O)]ⁿ⁻ e identificar, pela primeira vez num polioxometalato deste tipo um centro Mn^{III} com geometria piramidal quadrada.

O estudo de termogravimetria efectuado, permitiu concluir que os compostos sintetizados possuem uma maior resistência à perda de massa por degradação térmica do que outros sais contendo os mesmos polioxoaniões ou similares.

A partir da reação do Bmim^+ com o polioxometalato $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{5-}$ obteve-se, da solução mãe, dois cristais diferentes com qualidade suficiente para se analisarem por difração de raios-X de monocristal. Em ambos os casos se conseguiu comprovar a presença do cátion Bmim^+ e do polioxometalato de Co^{II} . Estes dois sólidos diferem, quimicamente, na quantidade de cátions Bmim^+ presentes, e estruturalmente, nos arranjos formados pelas várias espécies iônicas. A obtenção de cada um destes sólidos está condicionada às condições de síntese e vem alertar para um maior domínio na manipulação dos vários elementos que fazem parte da reação. Assim, a utilização de um rácio próximo da proporção molar (e utilização de KOH ao invés de NaOH no acerto do pH da reação) levou à obtenção de cristais de fórmula $\text{Na}_2\text{K}(\text{Bmim})_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; já a utilização de um rácio $\text{Bmim}^+:\text{POM}$ de 7:1 e utilização de NaOH, levou à obtenção de cristais com fórmula $\text{Na}(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

2.5 Bibliografia

- [1] M. Armand, F. Endres, D.R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future, *Nat. Mater.* 8 (2009) 621–629.
- [2] J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1263–1264.
- [3] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 965–967.
- [4] S.H. Handy, Room temperature ionic liquids: different classes and physical properties, *Curr. Org. Chem.* 9 (2005) 959–988.
- [5] T. Welton, Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis., *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071–2084.
- [6] P. Wasserscheid, W. Keim, Ionic liquids – new “solutions” for transition metal catalysis, *Angew. Chem., Int. Ed.* 39 (2000) 3772–3789.
- [7] R. Sheldon, Catalytic reactions in ionic liquids, *Chem. Commun.* (2001) 2399–2407.
- [8] B.T. Torimoto, T. Tsuda, K.-I. Okazaki, S. Kuwabata, New frontiers in materials science opened by ionic liquids, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1196–1221.
- [9] Z. Li, Q. Zhang, H. Liu, P. He, X. Xu, J. Li, Organic–inorganic composites based on room temperature ionic liquid and 12-phosphotungstic acid salt with high assistant catalysis and proton conductivity, *J. Power Sources.* 158 (2006) 103–109.

- [10] J.-D. Kim, S. Hayashi, T. Mori, I. Honma, Fast proton conductor under anhydrous condition synthesized from 12-phosphotungstic acid and ionic liquid, *Electrochim. Acta.* 53 (2007) 963–967.
- [11] T. Rajkumar, G. Ranga Rao, Characterization of hybrid molecular material prepared by 1-butyl 3-methyl imidazolium bromide and phosphotungstic acid, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4134–4136.
- [12] G. Ranga Rao, T. Rajkumar, B. Varghese, Synthesis and characterization of 1-butyl 3-methyl imidazolium phosphomolybdate molecular salt, *Solid State Sci.* 11 (2009) 36–42.
- [13] A.W.A. Mariotti, J. Xie, B.F. Abrahams, A.M. Bond, A.G. Wedd, Synthesis and voltammetry of [bmim]₄[α -S₂W₁₈O₆₂] and related compounds: rapid precipitation and dissolution of reduced surface films, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 2530–2540.
- [14] T. Rajkumar, G. Ranga Rao, Synthesis and characterization of hybrid molecular material prepared by ionic liquid and silicotungstic acid, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 853–857.
- [15] S.L. Linguito, *The Room Temperature Ionic Liquid-Based Synthesis and Characterization of Polyoxomolybdate Compounds*, Graduate School–New Brunswick Rutgers, The State University of New Jersey, 2011.
- [16] M. Ammam, J. Fransaer, Ionic liquid–heteropolyacid: synthesis, characterization, and supercapacitor study of films deposited by electrophoresis, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A14–A21.
- [17] S. Ivanova, X. Nitsch, F. Romero-Sarria, B. Louis, M.A. Centeno, A.C. Roger, et al., Ionic liquid protected heteropoly acids for methanol dehydration, *Catal. Today.* 171 (2011) 236–241.
- [18] S. Liu, M. Zuo, Electrochemistry characterization of ionic liquid-type phosphomolybdic salt with modified electrode, *Adv. Mater. Res.* 306-307 (2011) 1492–1495.
- [19] E. Ahmed, M. Ruck, Ionothermal Synthesis of Polyoxometalates., *Angew. Chem., Int. Ed.* 51 (2011) 308–309.
- [20] R. Wang, D. Jia, Y. Cao, Facile synthesis and enhanced electrocatalytic activities of organic–inorganic hybrid ionic liquid polyoxometalate nanomaterials by solid-state chemical reaction, *Electrochim. Acta.* 72 (2012) 101–107.
- [21] P. Zhao, M. Zhang, Y. Wu, J. Wang, Heterogeneous selective oxidation of sulfides with H₂O₂ catalyzed by ionic liquid-based polyoxometalate salts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 6641–6647.

- [22] H. Fu, Y. Li, Y. Lu, W. Chen, Q. Wu, J. Meng, et al., Polyoxometalate-based metal–organic frameworks assembled under the ionothermal conditions, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 458–465.
- [23] M. Ammam, J. Fransaer, Synthesis and characterization of hybrid materials based on 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and Dawson-type tungstophosphate $K_7[H_4PW_{18}O_{62}] \cdot 18H_2O$ and $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 13H_2O$, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 818–824.
- [24] M. Rostami, A. Khosropour, V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, Organic–inorganic hybrid polyoxometalates: efficient, heterogeneous and reusable catalysts for solvent-free synthesis of azlactones, *App. Catal. A Gen.* 397 (2011) 27–34.
- [25] A. Corma, S. Iborra, F.X. Llabrés i Xamena, R. Montón, J.J. Calvino, C. Prestipino, Nanoparticles of Pd on hybrid polyoxometalate–ionic liquid material: synthesis, characterization, and catalytic activity for Heck reaction, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 8828–8836.
- [26] Z. Nadealian, V. Mirkhani, B. Yadollahi, Selective oxidation of alcohols to aldehydes using inorganic – organic hybrid catalyst based on zinc substituted polyoxometalate and ionic liquid, *J. Coord. Chem.* 65 (2012) 1071–1081.
- [27] M.-H. Chiang, J.A. Dzielawa, M.L. Dietz, M.R. Antonio, Redox chemistry of the Keggin heteropolyoxotungstate anion in ionic liquids, *J. Electroanal. Chem.* 567 (2004) 77–84.
- [28] W. Zhu, W. Huang, H. Li, M. Zhang, W. Jiang, Polyoxometalate-based ionic liquids as catalysts for deep desulfurization of fuels, *Fuel Process. Tech.* 92 (2011) 1842–1848.
- [29] W.-L. Chen, B.-W. Chen, H.-Q. Tan, Y.-G. Li, Y.-H. Wang, E. Wang, Ionothermal syntheses of three transition-metal-containing polyoxotungstate hybrids exhibiting the photocatalytic and electrocatalytic properties, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 310–321.
- [30] S. Lin, W. Chen, Z. Zhang, W. Liu, E. Wang, Tetra-kis(1-ethyl-3-methyl-imidazolium) β -hexa-cosa-oxidocta-molybdate., *Acta Crystallogr., Sect. E Struct. Rep. Online.* 64 (2008) m954.
- [31] M. Rostami, A.R. Khosropour, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, $[C_6(MIm)_2]_2W_{10}O_{32} \cdot 2H_2O$: a novel and powerful catalyst for the synthesis of 4-arylidene-2-phenyl-5(4)-oxazolones under ultrasonic condition, *C. R. Chim.* 6 (2011) 2–10.
- [32] Y. Qiao, Z. Hou, H. Li, Y. Hu, B. Feng, X. Wang, et al., Polyoxometalate-based protic alkylimidazolium salts as reaction-induced phase-separation catalysts for olefin epoxidation, *Green Chem.* 11 (2009) 1955.

- [33] Y. Leng, J. Wang, D. Zhu, L. Shen, P. Zhao, M. Zhang, Heteropolyanion-based ionic hybrid solid: a green bulk-type catalyst for hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 620–626.
- [34] J. Zhang, A. Wang, X. Li, X. Ma, Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim]₃PMo₁₂O₄₀, *J. Catal.* 279 (2011) 269–275.
- [35] G. Bernardini, C. Zhao, A.G. Wedd, A.M. Bond, Ionic liquid-enhanced photooxidation of water using the polyoxometalate anion [P₂W₁₈O₆₂]⁶⁻ as the sensitizer, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 5899–5909.
- [36] G. Bernardini, A.G. Wedd, C. Zhao, A.M. Bond, Electrochemical probing of the photoreduction of molybdenum and tungsten Dawson-type polyoxometalates in molecular and ionic liquid media using water as an electron donor, *Dalt. Trans.* 33 (2012) 9944–9954.
- [37] J. Zhang, A.M. Bond, D.R. MacFarlane, S.A. Forsyth, J.M. Pringle, A.W.A. Mariotti, et al., Voltammetric studies on the reduction of polyoxometalate anions in ionic liquids, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5123–5132.
- [38] B.-Q. Huang, L. Wang, K. Shi, Z.-X. Xie, L.-S. Zheng, A new strategy for the fabrication of the phosphor polyoxomolybdate modified electrode from ionic liquid solutions and its electrocatalytic activities, *J. Electroanal. Chem.* 615 (2008) 19–24.
- [39] Z.Y. Li, X.M. Xu, C.L. Zhou, D.Z. Sun, Electrochemistry characterization of ionic liquid-type phosphomolybdic salt with modified electrode, *Adv. Mater. Res.* 306-307 (2011) 1492–1495.
- [40] Y. Zhang, Y. Shen, J. Yuan, D. Han, Z. Wang, Q. Zhang, et al., Design and synthesis of multifunctional materials based on an ionic-liquid backbone., *Angew. Chem., Int. Ed.* 45 (2006) 5867–5870.
- [41] M. Ammam, E.B. Easton, Selective determination of ascorbic acid with a novel hybrid material based 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and the Dawson type ion [P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻ immobilized on glassy carbon, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 2847–2855.
- [42] T. Welton, Ionic liquids in catalysis, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2459–2477.
- [43] K.S. Murray, Binuclear oxo-bridged iron(III) complexes, *Coord. Chem. Rev.* 12 (1974) 1–35.
- [44] D.M. Kurtz Jr., Oxo- and hydroxo-bridged diiron complexes: a chemical perspective on a biological unit, *Chem. Rev.* 90 (1990) 585–606.
- [45] F. Zonnevijlle, C.M. Tourné, G.F. Tourné, Preparation and characterization of iron (III)-and rhodium (III)-containing heteropolytungstates. Identification of novel oxo-bridged iron (III) dimers, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2751–2757.

- [46] L.I. Kuznetsova, L.G. Detusheva, M.A. Fedotov, V.A. Likholobov, Catalytic properties of heteropoly complexes containing Fe(III) ions in benzene oxidation by hydrogen peroxide, *J. Mol. Catal. A Chem.* 111 (1996) 81–90.
- [47] L.I. Kuznetsova, L.G. Detusheva, N.I. Kuznetsova, M.A. Fedotov, V.A. Likholobov, Relation between structure and catalytic properties of transition metal complexes with heteropolyanion $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}^{7-}$ in oxidative reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 117 (1997) 389–396.
- [48] J.A.F. Gamelas, M.R. Soares, A. Ferreira, A.M. V. Cavaleiro, Polymorphism in tetrabutylammonium salts of Keggin-type polyoxotungstates, *Inorg. Chim. Acta.* 342 (2003) 16–22.
- [49] C. Pichon, A. Dolbecq, P. Mialane, J. Marrot, E. Rivière, M. Goral, et al., Fe_2 and Fe_4 clusters encapsulated in vacant polyoxotungstates: hydrothermal synthesis, magnetic and electrochemical properties, and DFT calculations., *Chem. - Eur. J.* 14 (2008) 3189–99.
- [50] J.A.F. Gamelas, F.A.R.S. Couto, M.C.N. Trovão, A.M. V. Cavaleiro, J.A.S. Cavaleiro, J.D. Pedrosa de Jesús, Investigation of the thermal decomposition of some metal-substituted Keggin tungstophosphates, *Thermochim. Acta.* 326 (1999) 165–173.
- [51] M.S.S. Balula, J.A.F. Gamelas, H.M. Carapuça, A.M. V. Cavaleiro, W. Schlindwein, Electrochemical behaviour of first row transition metal substituted polyoxotungstates: a comparative study in acetonitrile, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4 (2004) 619–628.
- [52] H.-C. Chang, J.-C. Jiang, C.-Y. Chang, J.-C. Su, C.-H. Hung, Y.-C. Liou, et al., Structural organization in aqueous solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium halides: a high-pressure infrared spectroscopic Study on ionic liquids, *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 4351–4356.
- [53] R. Holomb, A. Martinelli, I. Albinsson, J.C. Lassègues, P. Johansson, P. Jacobsson, Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ($[\text{bmim}][\text{BF}_4]$), *J. Raman. Spectrosc.* 39 (2008) 793–805.
- [54] J. Shi, P. Wu, F. Yan, Further investigation of the intermolecular interactions and component distributions in a $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ -based polystyrene composite membranes using two-dimensional correlation infrared spectroscopy., *Langmuir.* 26 (2010) 11427–11434.
- [55] J. Grondin, J.-C. Lass, T. Buffeteau, R. Holomb, Revisited vibrational assignments of imidazolium-based ionic liquids, *J. Raman. Spectrosc.* 42 (2011) 733–743.
- [56] W. Wu, W. Li, B. Han, Z. Zhang, T. Jiang, Z. Liu, A green and effective method to synthesize ionic liquids : supercritical CO_2 route, *Green Chem.* 7 (2005) 701–704.
- [57] J.C. Edwards, C.Y. Thiel, B. Benac, J.F. Knifton, Solid-state NMR and FT-IR investigation of 12-tungstophosphoric acid on TiO_2 , *Catal. Lett.* 51 (1998) 77–83.

- [58] S. Uchida, K. Inumaru, M. Misono, States and dynamic behavior of protons and water molecules in $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ pseudoliquid phase analyzed by solid-state MAS NMR, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 8108–8115.
- [59] N. Essayem, Y.Y. Tong, H. Jobic, J.C. Vedrine, Characterization of protonic sites in $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{Cs}_{1.9}\text{H}_{1.1}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$: a solid-state ^1H , ^2H , ^{31}P MAS-NMR and inelastic neutron scattering study on samples prepared under standard reaction conditions, *App. Catal. A Gen.* 195 (2000) 109–122.
- [60] L.T. Aany Sofia, A. Krishnan, M. Sankar, N.K. Kala Raj, P. Manikandan, P.R. Rajamohanam, et al., Immobilization of phosphotungstic acid (PTA) on imidazole functionalized silica: evidence for the nature of PTA binding by solid state NMR and reaction studies, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 21114–21122.
- [61] P.A. Shringarpure, A. Patel, Supported dodecaphosphotungstate and undecaphosphotungstate: a study on the kinetic behavior for the oxidation of styrene, *React. Kinet. Mech. Catal.* 103 (2011) 165–180.
- [62] A.C. Estrada, I.C.M.S. Santos, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, A.M. V. Cavaleiro, Silica supported transition metal substituted polyoxotungstates: novel heterogeneous catalysts in oxidative transformations with hydrogen peroxide, *App. Catal. A Gen.* 392 (2011) 28–35.
- [63] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts., *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168 – 1178.
- [64] A.D. Headley, N.M. Jackson, The effect of the anion on the chemical shifts of the aromatic hydrogen atoms of liquid 1-butyl-3-methylimidazolium salts, *J. Phys. Org. Chem.* 15 (2002) 52–55.
- [65] S. Hesse-Ertelt, T. Heinze, B. Kosan, K. Schwikal, F. Meister, Solvent effects on the NMR chemical shifts of imidazolium-based ionic liquids and cellulose therein, *Macromolec. Symp.* 294 (2010) 75–89.
- [66] A. Deyko, S.G. Hessey, P. Licence, E.A. Chernikova, V.G. Krasovskiy, L.M. Kustov, et al., The enthalpies of vaporisation of ionic liquids: new measurements and predictions., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 3181–3193.
- [67] M.A. Fedotov, R.I. Maksimovskaya, NMR structural aspects of the chemistry of V, Mo, W polyoxometalates, *J. Struct. Chem.* 47 (2006) 952–978.
- [68] J.E. Toth, F.C. Anson, Electrochemical properties of iron(III)-substituted heteropolytungstate anions, *J. Electroanal. Chem.* 256 (1988) 361–370.

- [69] S. Gaspar, L. Muresan, A. Patrut, I.C. Popescu, PFeW_{11} -doped polymer film modified electrodes and their electrocatalytic activity for H_2O_2 reduction, *Anal. Chim. Acta.* 385 (1999) 111–117.
- [70] H. Hamidi, E. Shams, B. Yadollahi, F.K. Esfahani, Fabrication of carbon paste electrode containing $[\text{PFeW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$ polyoxoanion supported on modified amorphous silica gel and its electrocatalytic activity for H_2O_2 reduction, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 3495–3500.
- [71] H.M. Carapuça, M.S.S. Balula, A.P. Fonseca, A.M. V. Cavaleiro, Electrochemical characterization of glassy carbon electrodes modified with hybrid inorganic-organic single-layer of α -Keggin type polyoxotungstates, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 10–17.
- [72] R. Cao, K.P. O'Halloran, D.A. Hillesheim, K.I. Hardcastle, C.L. Hill, Mono-substituted Keggin, Wells-Dawson and $\{\text{P}_2\text{W}_{21}\}$ -type polyoxometalates without positional disorder, *CrystEngComm.* 12 (2010) 1518–1525.
- [73] M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [74] E.Y. Tshuva, S.J. Lippard, Synthetic models for non-heme carboxylate-bridged diiron metalloproteins: strategies and tactics., *Chem. Rev.* 104 (2004) 987–1012.
- [75] A. Wulf, K. Fumino, R. Ludwig, Spectroscopic evidence for an enhanced anion-cation interaction from hydrogen bonding in pure imidazolium ionic liquids., *Angew. Chem., Int. Ed.* 49 (2010) 449–453.
- [76] M.-X. Li, S.-L. Jin, H.-Z. Liu, G.-Y. Xie, M.-Q. Chen, Z. Xu, et al., A novel hydroxo-bridged ferric bisubstituted Keggin heteropolytungstate dimer: synthesis and crystal structure of $(\text{Me}_3\text{N}_4)_{10}[\text{Fe}_4(\text{OH})_4(\text{PW}_{10}\text{O}_{37})_2] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, *Polyhedron.* 17 (1998) 3721–3725.
- [77] A. Tézé, J. Vaissermann, Un nouveau dimère hétéropolytungstique $[(\text{SiW}_{10}\text{O}_{37})_2\text{Fe}_4(\text{OH})_4]^{12-}$ formé par la réunion par deux ponts hydroxo de deux unités α - $\text{SiW}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_{39}$. Synthèse et structure de son sel de rubidium, *C. R. Acad Sci. Paris, Sér. IIC.* 3 (2000) 101–105.
- [78] T.M. Anderson, W.A. Neiwert, K.I. Hardcastle, C.L. Hill, Multi-iron silicotungstates: synthesis, characterization, and stability studies of polyoxometalate Dimers, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 1901–1906.
- [79] Y. Liu, J. Shang, G. Xue, H. Hu, F. Fu, J. Wang, A dimeric Fe(III)-substituted α -Keggin tungstogermanate: $\{[\alpha\text{-GeFe}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{14-}\}_2$, *J. Clust. Sci.* 18 (2006) 205–216.
- [80] N.H. Nsouli, S.S. Mal, M.H. Dickman, U. Kortz, B. Keita, L. Nadjo, et al., Two iron-containing tungstogermanates: $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})(\beta\text{-Fe}_2\text{GeW}_{10}\text{O}_{37}(\text{OH}))(\gamma\text{-GeW}_{10}\text{O}_{36})]^{12-}$ and $[\{\beta\text{-Fe}_2\text{GeW}_{10}\text{O}_{37}(\text{OH})_2\}_2]^{12-}$, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 8763–8770.

- [81] L.-H. Bi, U. Kortz, S. Nellutla, A.C. Stowe, J. van Tol, N.S. Dalal, et al., Structure, electrochemistry, and magnetism of the iron(III)-substituted Keggin dimer, $[\text{Fe}_6(\text{OH})_3(\text{A}-\alpha\text{-GeW}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_3)_2]^{11-}$, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 896–903.
- [82] P.C. Junk, B.J. McCool, B. Moubaraki, K.S. Murray, L. Spiccia, J.D. Cashion, et al., Utilization of crown ethers to stabilize the dinuclear μ -oxo bridged iron(III) aqua ion, $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Fe}(\mu\text{-O})\text{Fe}(\text{OH}_2)_5]^{4+}$, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (2002) 1024–1029.
- [83] C.P. Fredlake, J.M. Crosthwaite, D.G. Hert, S.N.V.K. Aki, J.F. Brennecke, Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data.* 49 (2004) 954–964.
- [84] S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, Y.-H. Chu, On the chemical stabilities of ionic liquids., *Molecules.* 14 (2009) 3780–813.
- [85] G.M. Maksimov, R.I. Maksimovskaya, O.A. Kholdeeva, M.A. Fedotov, V.I. Zaikovskii, V.G. Vasil'ev, et al., Structure and properties of $\text{H}_8(\text{PW}_{11}\text{TiO}_{39})_2\text{O}$ heteropolyacid, *J. Struct. Chem.* 50 (2009) 648–657.
- [86] C. Knapp, T. Ui, K. Nagai, N. Mizuno, Stability of iron in the Keggin anion of heteropoly acid catalysts for selective oxidation of isobutane, *Catal. Today.* 71 (2001) 111–119.
- [87] W. Wojciechowski, The metal-metal interaction in coordination compounds. Magnetic properties. I. The $d^n d^n$ electron systems with negative exchange integral., *Inorg. Chim. Acta.* 237 (1967) 319–323.
- [88] H. Weihe, H.U. Güdel, Angular and distance dependence of the magnetic properties of oxo-bridged iron(III) dimers, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 6539–6543.
- [89] R.G. Wollmann, D.N. Hendrickson, Preparation and physical properties of oxidation products of oxo-bridged binuclear iron(III) complexes. Mixed-valence diiron(III, IV) complexes, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 723–733.
- [90] M.T. Ma, T. Waters, K. Beyer, R. Palamarczuk, P.J.S. Richardt, R.A.J. O'Hair, et al., Gas-phase fragmentation of polyoxotungstate anions., *Inorg. Chem.* 48 (2009) 598–606.
- [91] Z. Zhang, H. Deng, Q. Deng, S. Zhao, Effect of matrix and solvent on the analysis of novel poly(phenylenevinylene) derivatives by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 18 (2004) 2146–2154.
- [92] R. Knochenmuss, Ion formation mechanisms in UV-MALDI, *Analyst.* 131 (2006) 966–986.
- [93] M.F. Wyatt, MALDI-TOFMS analysis of coordination and organometallic complexes: a nic(h)e area to work in, *J. Mass. Spectr.* 46 (2011) 712–719.
- [94] C.M. Tourné, G.F. Tourné, S.A. Malik, T.J.R. Weakley, Triheteropolyanions containing copper(II), manganese(II), or manganese(III), *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 3875–3890.

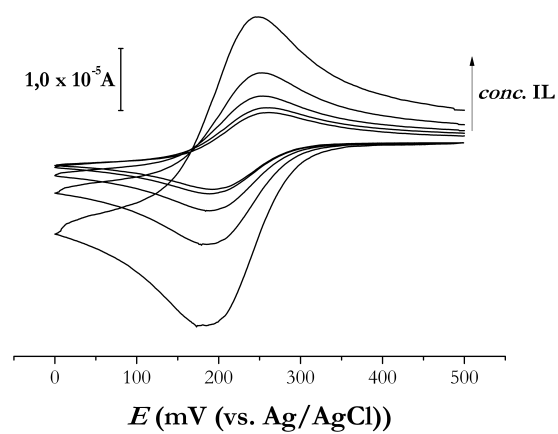
- [95] T.J.R. Weakley, Heteropolyanions containing two different heteroatoms. Part III. Cobalto(II)undecatungstophosphate and related anions, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (1973) 341–344.
- [96] H.T. Evans, T.J.R. Weakley, G.B. Jameson, Crystal structures of $[\text{NEt}_3\text{H}]_5[\text{XCo}^{\text{II}}\text{W}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{P}$ or As), *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* 20 (1996) 2537–2540.
- [97] F.A. Cotton, C.A. Murillo, M. Bochmann, R.N. Grimes, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition, 6th ed., Wiley-Interscience, 1999.
- [98] M.J. Siseley, R.B. Jordan, First hydrolysis constants of hexaaquacobalt(III) and -manganese(III): longstanding issues resolved., *Inorg. Chem.* 45 (2006) 10758–10763.
- [99] R. Gilson, M.C. Durrant, Estimation of the pK_a values of water ligands in transition metal complexes using density functional theory with polarized continuum model solvent corrections., *Dalt. Trans.* (2009) 10223–10230.
- [100] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, Complexes métalliques des hétéropolyanions α - $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}; \text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{VI}}$): étude des modifications structurales du ligand au moyen de la spectrométrie de vibration, *J. Chem. Res.* (1977) 546–554.
- [101] B.J.S. Johnson, A. Stein, Surface modification of mesoporous, macroporous, and amorphous silica with catalytically active polyoxometalate clusters, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 801–808.
- [102] O.A. Kholdeeva, M.P. Vanina, M.N. Timofeeva, R.I. Maksimovskaya, T.A. Trubitsina, M.S. Melgunov, et al., Co-containing polyoxometalate-based heterogeneous catalysts for the selective aerobic oxidation of aldehydes under ambient conditions, *J. Catal.* 226 (2004) 363–371.
- [103] A.C.E.M. Gonçalves de Sousa, *Polioxotungstos: Aplicações na Oxidação Catalítica de Compostos Orgânicos com H_2O_2* , Universidade de Aveiro, 2005.
- [104] M.S.S. Balula, I.C.M.S. Santos, J.A.F. Gamelas, A.M. V. Cavaleiro, N. Binsted, W. Schlindwein, Structural studies of Keggin-type polyoxotungstates by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 1027–1038.
- [105] J.A.F. Gamelas, A.M. V. Cavaleiro, C. Freire, B. de Castro, Synthesis and characterisation of polyoxotungstate compounds with complex copper and cobalt cations, *J. Coord. Chem.* 54 (2001) 35–51.
- [106] G. Izzet, E. Ishow, J. Delaire, C. Afonso, J.-C. Tabet, A. Proust, Photochemical activation of an azido manganese-monosubstituted kegglin polyoxometalate: on the road to a Mn(V)-nitrido derivative., *Inorg. Chem.* 48 (2009) 11865–11870.

- [107] J.H. Choi, J.K. Kim, D.R. Park, T.H. Kang, J.H. Song, I.K. Song, Redox properties and oxidation catalysis of transition metal-substituted α -K₅PW₁₁O₃₉(M·OH₂) (M=Mn^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, and Zn^{II}) Keggin heteropolyacid catalysts for liquid-phase oxidation of 2-propanol, *J. Mol. Catal. A Chem.* 371 (2013) 111–117.
- [108] P.A. Shringarpure, B.K. Tripuramallu, K. Patel, A. Patel, Synthesis, structural, and spectral characterization of Keggin-type mono cobalt(II)-substituted phosphotungstate, *J. Coord. Chem.* 64 (2011) 4016–4028.
- [109] B. Yan, Y. Xu, X. Bu, N.K. Goh, L.S. Chia, G.D. Stucky, Hydrothermal syntheses and structures of three one-dimensional heteropolytungstates formed by Dawson or Keggin cluster units, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (2001) 2009–2014.
- [110] J.-P. Wang, Y. Shen, J. Niu, Synthesis, characterization and crystal structure of a 1D heteropolytungstate [4,4'-bipyH₂]₂[4,4'-bipyH][PCoW₁₁O₃₉]·H₂O, *J. Coord. Chem.* 60 (2007) 1183–1190.
- [111] Z. Han, Y. Zhao, J. Peng, H. Ma, Q. Liu, E. Wang, Keggin polyoxometalate with pendant tricyclic, aromatic entity, *J. Molec. Struct.* 738 (2005) 1–7.
- [112] K. Patel, P.A. Shringarpure, A. Patel, One-step synthesis of a Keggin-type manganese(II)-substituted phosphotungstate: structural and spectroscopic characterization and non-solvent liquid phase oxidation of styrene, *Trans. Met. Chem.* 36 (2011) 171–177.
- [113] P.A. Shringarpure, K. Patel, A. Patel, First series transition metal substituted phosphotungstates as catalysts for selective non-solvent liquid phase oxidation of styrene to benzaldehyde: a comparative study, *J. Clust. Sci.* 22 (2011) 587–601.
- [114] E. Coronado, J.R. Galán-Mascarós, C. Giménez-Saiz, C.J.G. Gómez-García, S. Triki, Hybrid molecular materials based upon magnetic polyoxometalates and organic π -electron donors: syntheses, structures, and properties of Bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene radical salts with monosubstituted Keggin polyoxoanions, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 4671–4681.
- [115] C.E. Hulme, M. Watkinson, M. Haynes, R.G. Pritchard, C.A. McAuliffe, N. Jaiboon, et al., Schiff-base ligands with ancillary carboxylate donors, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (1997) 1805–1814.
- [116] Q. Wu, Y. Li, Y. Wang, E. Wang, Z. Zhang, R. Cle, Mixed-valent {Mn₁₄} aggregate encapsulated by the inorganic polyoxometalate shell: [Mn^{III}₁₃Mn^{II}O₁₂(PO₄)₄(PW₉O₃₄)₄]³¹⁻, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 1606–1612.
- [117] J.L. Cardoso de Sousa, *Novos Materiais Contendo Polioxometalatos Suportados e Sua Aplicação em Catálise Oxidativa*, Universidade de Aveiro, 2009.

- [118] J.A.F. Gamelas, D.V. Evtuguin, A.P. Esculcas, Transition metal substituted polyoxometalates supported on amine-functionalized silica, *Trans. Met. Chem.* 32 (2007) 1061–1067.
- [119] T.S. Davis, J.P. Fackler, M.J. Weeks, Spectra of manganese (III) complexes. The origin of the low-energy band, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1994–2002.
- [120] D.M. Sherman, The electronic structures of manganese oxide minerals, *Am. Miner.* 69 (1984) 788–799.
- [121] D.M. Sherman, N. Vergo, Optical spectrum, site occupancy, and oxidation state of Mn in montmorillonite, *Am. Miner.* 73 (1988) 140–144.
- [122] T.L. Jorris, M. Kozik, N. Casañ-Pastor, P.J. Domaille, R.G. Finke, W.K. Miller, et al., Effects of paramagnetic and diamagnetic transition-metal monosubstitutions on ^{183}W and ^{31}P NMR spectra for Keggin and Wells-Dawson heteropolytungstate derivatives. Correlations and corrections. ^{183}W NMR two-dimensional wherein $\text{X}^{n+} = \text{Si}^{4+}$ and P^{5+} , *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7402–7408.
- [123] J. Peng, H.-Y. Ma, Z.-G. Han, B.-X. Dong, W.-Z. Li, E. Wang, Polyoxometalates with supporting phosphate ligand: synthesis and characterization of $\alpha\text{-}[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{PO}_4)]^{n-}$, *Dalt. Trans.* (2003) 3850–3855.
- [124] A.R. Lim, C.S. Kim, S.H. Choh, Effect of paramagnetic ions in aqueous solution for precision measurement of proton gyromagnetic ratio, *Bull. Mag. Resson.* 14 (1992) 240–245.
- [125] B. Keita, L. Nadjo, Surface modifications with heteropoly and isopoly oxometalates: Part I. Qualitative aspects of the activation of electrode surfaces towards the hydrogen evolution reaction, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 243 (1988) 87–103.
- [126] F.A.R.S. Couto, A.M. V. Cavaleiro, J.D. Pedrosa de Jesús, J.E.J. Simão, Study of polyoxotungstates with the Keggin structure by cyclic voltammetry, *Inorg. Chim. Acta.* 281 (1998) 225–228.
- [127] L. Lisnard, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Marrot, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, et al., Effect of cyanato, azido, carboxylato, and carbonato ligands on the formation of cobalt(II) polyoxometalates: characterization, magnetic, and electrochemical studies of multinuclear cobalt clusters, *Chem. - Eur. J.* 13 (2007) 3525–3536.
- [128] D.M. Fernandes, S.M.N. Simões, H.M. Carapuça, C.M.A. Brett, A.M. V. Cavaleiro, Novel poly(hexylmethacrylate) composite carbon electrodes modified with Keggin-type tungstophosphate-tetrabutylammonium salts, *J. Electroanal. Chem.* 639 (2010) 83–87.
- [129] X.-Y. Zhang, M.T. Pope, M.R. Chancet, G.B. Jameson, High-valent manganese in polyoxotungstates. 1. Manganese(IV) Keggin derivatives, *Polyhedron.* 14 (1995) 1381–1392.

- [130] F.M. Santos, P. Brandão, V. Félix, M.R.M. Domingues, J.S. Amaral, V.S. Amaral, et al., Organic-inorganic hybrid materials based on iron(III)-polyoxotungstates and 1-butyl-3-methylimidazolium cations., *Dalt. Trans.* 41 (2012) 12145–12155.
- [131] J.A.F. Gamelas, F.M. Santos, V. Félix, A.M. V. Cavaleiro, E. de M. Gomes, M.S. Belsley, et al., Novel charge transfer supramolecular assemblies with Keggin anions and 2-amino-5-nitropyridine, *Dalt. Trans.* (2006) 1197–1203.
- [132] B. Li, S.-T. Zheng, G.-Y. Yang, Hydrothermal synthesis and structural characterization of two hybrid Keggin-based polyoxometalates, *Chin. J. Struct. Chem.* 28 (2009) 531–536.
- [133] W. Levason, M.D. Spicer, M. Webstera, Coordination chemistry of higher oxidation states. 39. Structural and spectroscopic studies on manganese(IV) periodato complexes. Crystal structure of $\text{Na}_7[\text{Mn}(\text{HIO}_6)_2(\text{H}_2\text{IO}_6)] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 2575–2579.

CAPÍTULO 3 – Estudos Eletroquímicos com o Cátion 1-Butil-3-metilimidazólio



3.1 Introdução

Sabe-se hoje que as propriedades redox dos polioxometalatos dependem do seu ambiente químico, mais concretamente, de variáveis como o meio de reação, o eléctrodo de suporte, a concentração de protão e de catião e da sua capacidade de transferência eletrónica [1–4]. Uma estratégia bastante útil para estudar o efeito do ambiente químico no comportamento electroquímico destes aniões consiste na aplicação de métodos voltamétricos. Apesar do seu comportamento electroquímico se ter vindo a revelar bastante complexo, estudos recentes têm vindo a mostrar a influência do pH e do solvente nos processos de transferência eletrónica de POMs como $[XW_{12}O_{40}]^n$ ($X = P, Si, As, Ge$), [4–7], $[XW_{11}O_{39}]^n$ [8] ou $[XW_{11}O_{39}M(H_2O)]^n$ [9–12].

Por outro lado, o tipo de eléctrodo utilizado também influencia a determinação das propriedades electroquímicas dos POMs. Os eléctrodos de pasta de carbono (CPEs), obtidos por mistura de um agregante orgânico tal como o nujol, a parafina ou óleo mineral com finas partículas de grafite electricamente activada têm-se revelado bastante populares na comunidade electroquímica [13–18]. No entanto, este ligando orgânico não facilita a transferência eletrónica, o que resulta num eléctrodo com uma resposta electroquímica enfraquecida, e, por consequente, numa desvantagem na detecção de espécies a concentrações muito baixas [19]. Várias soluções têm aparecido para colmatar esta desvantagem, como por exemplo [16–18]:

- a substituição da grafite por outros materiais de carbono (pó de carbono vítreo, pó de diamantes, negro de acetileno, espuma de carbono porosa, entre outros);
- a introdução de nanotubos de carbono nas pastas;
- a substituição do agregante orgânico por outro com melhor condução eléctrica;
- a introdução no compósito de agregantes secundários capazes de conduzir a corrente (como por exemplo, os líquidos iónicos).

A introdução de líquidos iónicos (IL) nas pastas de carbono tem ganho cada vez mais interesse, conhecendo-se hoje em dia eléctrodos de pasta de carbono modificados com líquidos iónicos (IL-CPE) com aplicações catalíticas ou como sensores na determinação de substâncias orgânicas ou outras biologicamente relevantes [18,20–22]. De um modo geral, os resultados obtidos confirmam que os IL-CPE apresentam uma melhor fiabilidade, uma transferência eletrónica mais rápida e uma maior sensibilidade que os eléctrodos tradicionais de CPE [19,23–27]. Porém, existem ainda alguns pontos a ter em conta quanto à introdução deste tipo de compostos em dispositivos electroquímicos, nomeadamente [23,27–31]:

- o aumento das correntes capacitiva e faradaica, devido à maior condutividade iónica destas substâncias;

- a variação das propriedades eletroquímicas devido à presença de impurezas;
- a estabilidade eletroquímica do líquido iónico considerado.

Este último ponto assume particular importância, já que a estabilidade eletroquímica vai definir a janela de utilização do eléctrodo. Existem, na literatura, artigos de revisão bastante detalhados no que diz respeito às propriedades relevantes dos IL [30,32]. No entanto, a avaliação destes resultados revela-se difícil pois estes valores obtiveram-se sob condições experimentais diferentes (pureza dos ILs; tipos de eléctrodo de trabalho e referência utilizados; velocidades de varrimento, etc.). Apesar disso, podem-se fazer algumas generalizações, como por exemplo [29]:

- o limite catódico da janela eletroquímica determina-se, basicamente, pela redução dos cations;
- se o anião apresentar uma pobre estabilidade catódica, o limite catódico ocorre aquando da redução do anião e não aquando da redução do cation;
- o limite anódico determina-se pela oxidação dos aniões;
- A passivação da camada superficial devida a processos faradaicos dos líquidos iónicos; pode afectar os limites anódico e catódico do sistema.

Apesar de actualmente a introdução de polioxometalatos do tipo Keggin em eléctrodos CPE se tornar algo cada vez mais comum, estes estudos tem-se limitado sobretudo à preparação de eléctrodos modificados com estruturas do tipo $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ($M = Mo, W$; $X = P$ e $n = 3$; $X = Si$ e $n = 4$) [33–46], conhecendo-se apenas quatro trabalhos que envolvem a utilização de aniões metalo-substituídos [47–50] e um com estruturas lacunares [50].

Em particular, a introdução de sais de polioxometalatos em eléctrodos de IL-CPE, encontra-se limitada à utilização de sais de polioxoaniões de fórmula $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$, $M = Mo, W$ [19,41,51,52].

O interesse em preparar eléctrodos modificados contendo sais de polioxometalatos do tipo Keggin metalo-substituídos com contra-cations comumente encontrados em ILs levou assim à necessidade de efectuar um estudo prévio para averiguar que variação de desempenho existiria, por se introduzir um líquido iónico na pasta de carbono. Para tal, prepararam-se vários eléctrodos de pasta de carbono contendo uma quantidade específica de BmimCl – correspondente a 0, 2.5, 5, 6.25, 7.5 e 10% (w/w) da quantidade de óleo mineral adicionado – como co-agregante. Estes eléctrodos utilizaram-se então para medir o sinal em soluções contendo os aniões $[XW_{11}O_{39}]^{n-}$ ($X = P$ e $n = 7$; $X = Si$ e $n = 8$), em soluções aquosas tamponizadas a pHs compreendidos entre 2.0 e 4.0 e com uma força iónica idêntica.

3.2 Caracterização do eléctrodo

As imagens obtidas por microscopia óptica imediatamente após a preparação dos eléctrodos (Figura 3.1 e Figura 3.2), permitem observar, a ampliações elevadas (x50; x100), uma estrutura tri-dimensional que se deve à formação de pequenas gotas de óleo à superfície do eléctrodo e decorrente da prensagem da pasta de carbono na cavidade do eléctrodo.

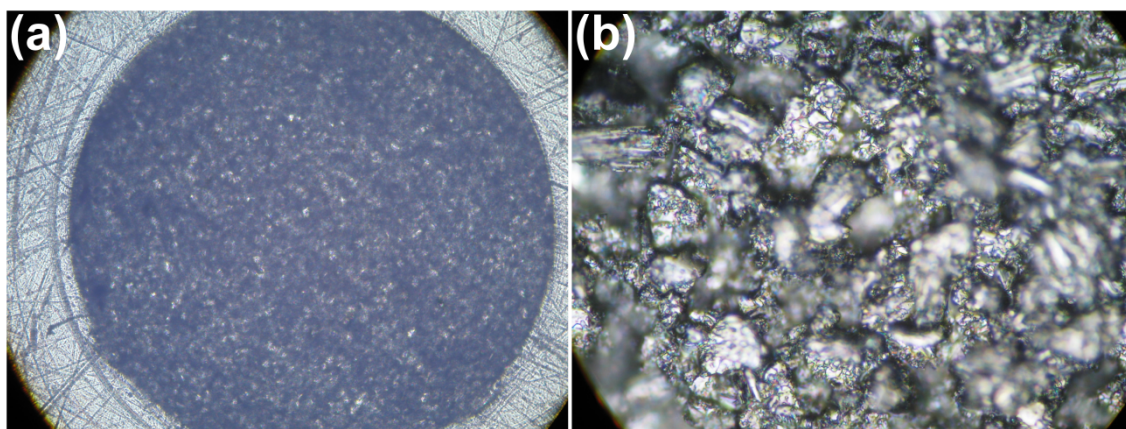


Figura 3.1. – Imagens obtidas por microscopia óptica, com luz polarizada, da superfície de um eléctrodo de pasta de carbono sem líquido iónico adicionado, com uma ampliação de (a) $\times 5$; (b) $\times 100$.

A comparação das fotos obtidas para os vários eléctrodos preparados (Figura 3.2) não permite detetar diferenças aparentes nos vários eléctrodos preparados, pelo que se considera que a adição de pequenas quantidades de BmimCl (até 10%) não altera a morfologia do eléctrodo de CPE.

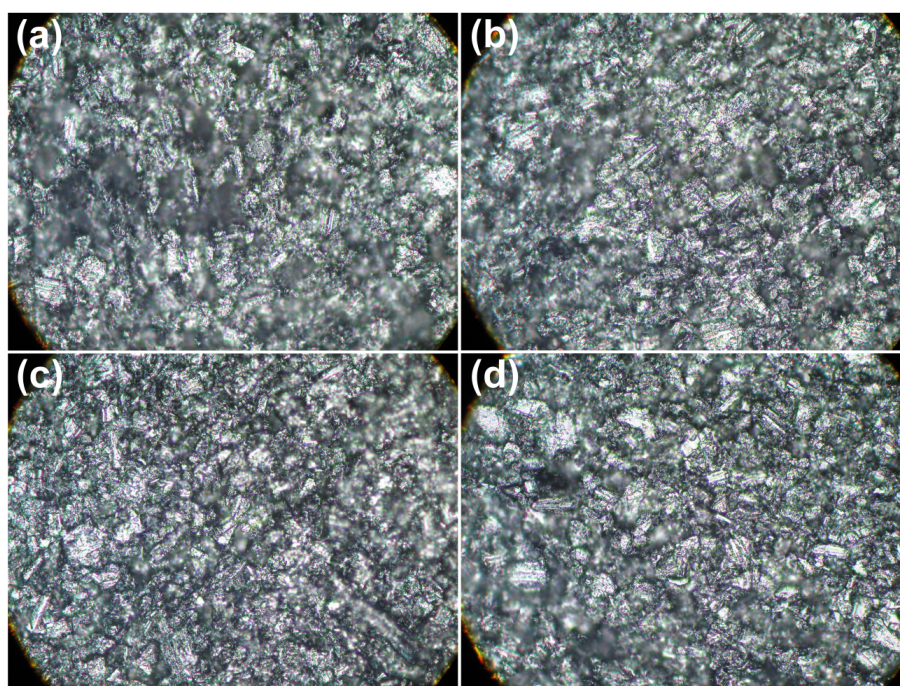


Figura 3.2. – Imagens de obtidas por microscopia óptica com luz polarizada de eléctrodos CPE com adição de (a) 0% IL (w/w); (b) 2.5% IL; (c) 7.5% IL; (d) 10% IL. Ampliação: $\times 50$.

As medições de voltametria cíclica dos vários eléctrodos CPE preparados em soluções aquosas de H_2SO_4 tamponizadas a pH 2.0 mostram que à medida que a quantidade de IL inserida no eléctrodo aumenta, também aumenta a corrente capacitiva (Figura 3.3), o que se torna mais notório

para adições superiores a 5% de líquido iónico. Tal comportamento deve-se à presença de uma substância condutora de iões no interior do eléctrodo [19,23,27–31]. Observou-se o mesmo comportamento para as restantes soluções testadas, a pH = 2.5; 3.3 e 4.0). Pode-se ainda observar um pequeno pico, entre 0.4 e 0.8 V, devido à presença de uma impureza, que permaneceu por identificar. No entanto, tal impureza não tem importância, pois não afecta a área de trabalho das espécies eletroquímicas a medir.

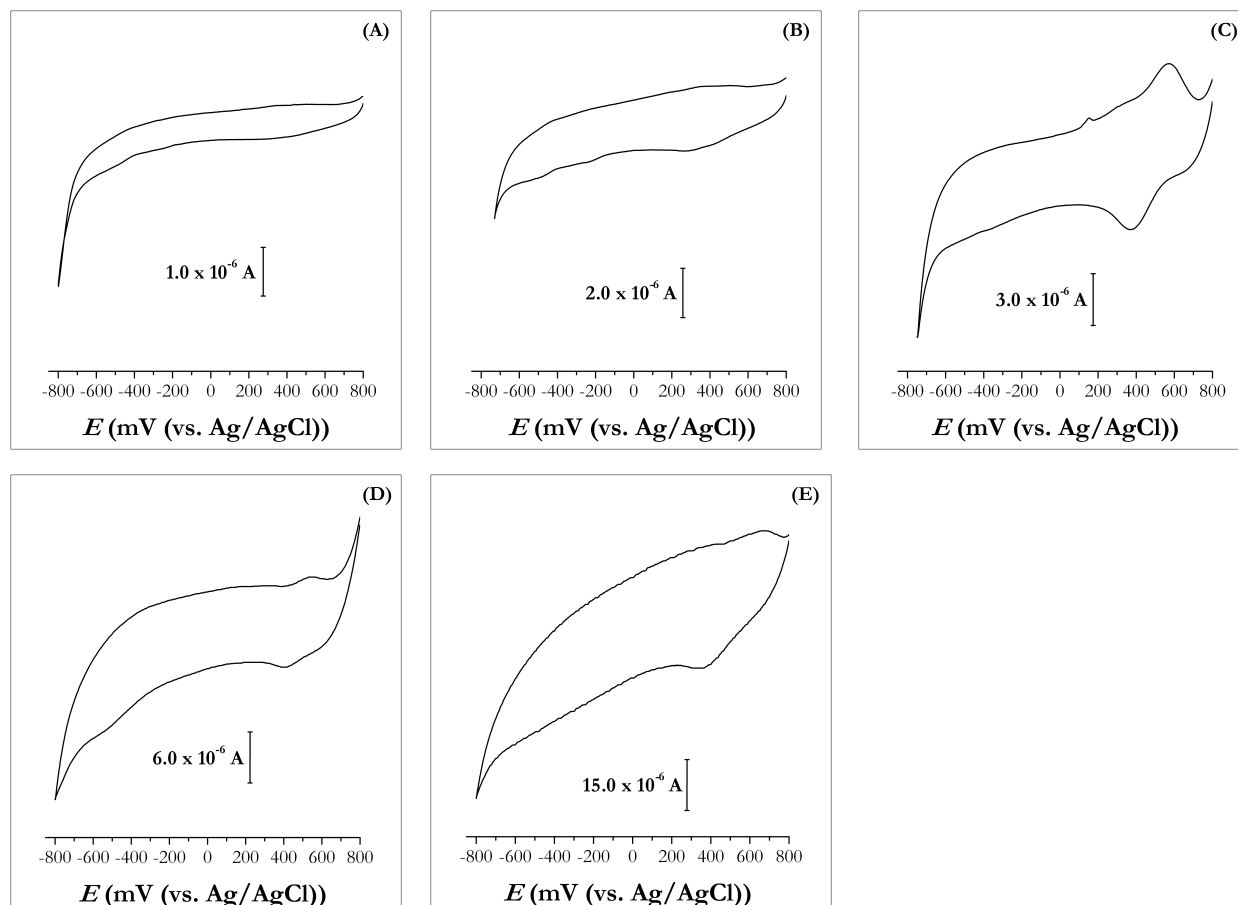


Figura 3.3. – Voltamogramas cíclicos de soluções de H_2SO_4 tamponizadas a pH 2.0, obtidos com eléctrodos de CPE com adição de (a) 0% (w/w) de IL; (b) 2.5 %; (c) 5%; (d) 7.5%; (e) 10%.

Fez-se ainda o estudo da variação da corrente capacitiva (I_{cap}) catódica com a velocidade de varrimento a um $E = 0$ V (Figura 3.4). Tal como se pode observar na Figura 3.4A, a adição de uma pequena quantidade de IL (2.5%) não fez variar significativamente a I_{cap} medida a velocidades de varrimento baixas. No entanto, a velocidades de varrimento superiores a 100 mV s^{-1} , observa-se um aumento da corrente capacitiva do eléctrodo com IL em comparação com o eléctrodo de pasta de carbono.

Adições subsequentes de IL provocam um aumento significativo da corrente capacitiva, tal como se pode observar nos declives das várias retas (Figura 3.4B). Estes resultados sugerem que a condutividade iónica desempenha um papel importante no transporte de carga e que os processos eletrónicos não se limitam à junção tri-fásica partícula de carbono|IL|fase aquosa [53]. Shul *et al.* fazem notar que nestes casos, se observa uma separação entre as zonas de transferência electrónica

(grafite|IL) e a zona de transferência iônica (IL|fase aquosa), o que faz com que estes elétrodos possuam uma eficácia maior do que os elétrodos tradicionais de pasta de carbono.

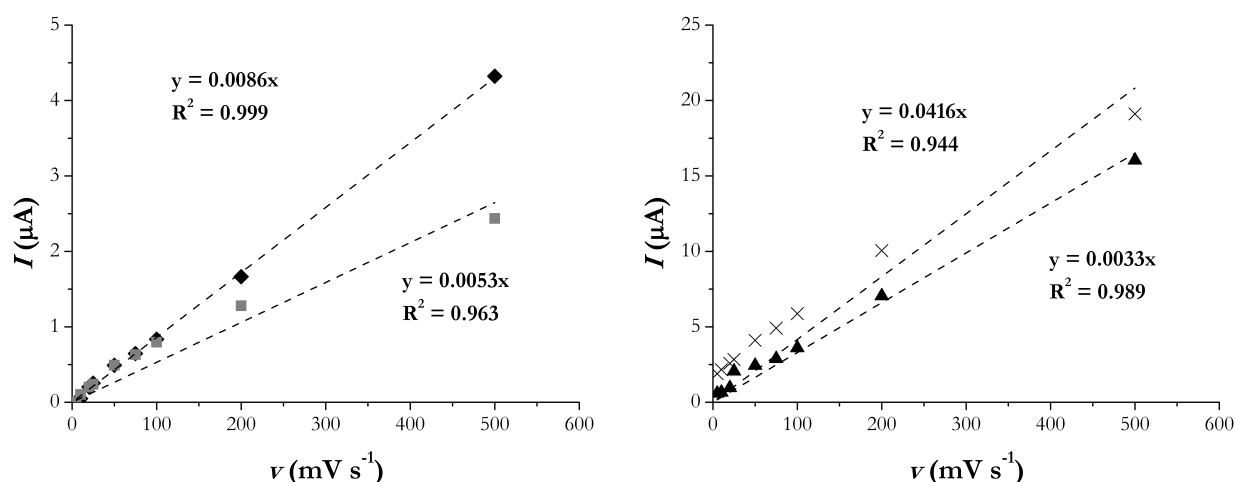


Figura 3.4. – I_{cap} como função da velocidade para os elétrodos CPE com diferentes adições de IL (w/w): (■) 0%; (◆) 2.5%; (▲) 5% (×) 7.5%. Medições obtidas a partir de soluções de H_2SO_4 tamponizadas a $\text{pH} = 2.0$.

Os agentes agregantes normalmente utilizados em elétrodos de pasta de carbono têm um caráter hidrofóbico, o que faz com que acumulem substratos menos solúveis à superfície do eletrodo [19,54]. Porém, a utilização do BmimCl na pasta de carbono leva a que se possam acumular no eletrodo outro tipo de substâncias [55], pelo que convém averiguar o efeito da sua adição na pasta compósita. Para tal, fez-se a medição eletroquímica de uma solução de 1.00 mM de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em KCl 1M por voltametria cíclica (Tabela 3.1 e Figura 3.5).

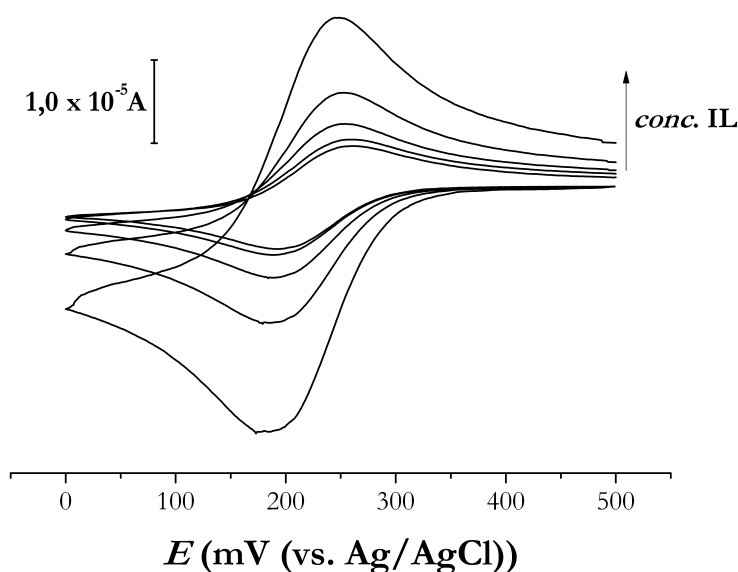


Figura 3.5. – Voltamogramas cíclicos de uma solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em KCl 1M, obtidos com electros de pasta de carbono contendo 0.0%; 2.5%; 5.0%; 7.5% e 10.0% de adição de BmimCl. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 3.1. – Valores de potencial, obtidos por voltametria cíclica, referentes ao processo redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (0.01 M em 1 M KCl) dos vários elétrodos com diferentes conteúdos de BmimCl. Velocidade de varrimento: 50 mV.s⁻¹.

Conteúdo em IL (%, p/p)	Potencial (V)			
	E_{pc}	E_{pa}	$E_{1/2}$	ΔE_{p}
0	0.192	0.255	0.224	0.063
2.5	0.189	0.258	0.224	0.069
5.0	0.184	0.251	0.218	0.067
7.5	0.179	0.250	0.212	0.070
10.0	0.173	0.245	0.209	0.072

Dos dados recolhidos, observa-se uma diminuição dos potenciais redox do par $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$, à medida que o conteúdo de BmimCl aumenta no elétrodo. Observa-se assim, que a adição de pequenas quantidades de BmimCl (até 5.00% p/p) não levam a uma variação significativa dos valores apresentados, ao passo que para adições superiores, já se começam a observar desvios consideráveis. Estes resultados encontram-se de acordo com o que se conhece na literatura [56], e está relacionada com a capacidade do BmimCl presente na pasta de carbono poder absorver pequenas quantidades de água, alterando assim as condições de medição do sistema.

3.3 Comportamento eletroquímico do heteropolianião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$

A grande maioria dos estudo voltamétricos que se conhecem com heteropolianiões lacunares obtiveram-se em meio aquoso ácido, normalmente para $\text{pH} < 6$ [10,50,57–59]. Nestas condições, estes aniões apresentam dois picos consecutivos reversíveis ou quase-reversíveis e que correspondem à redução de dois átomos de W^{VI} cada um [10,57]. Na maior parte destes casos, o mecanismo de redução destes aniões leva à captura de dois prótons, de modo a evitar a acumulação de cargas [60].

A Figura 3.6 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos com todos os elétrodos estudados para uma solução tampão a $\text{pH} = 2.0$. Como se pode observar, pequenas adições de BmimCl à pasta do elétrodo (até 2.5% p/p) não alteram significativamente a resposta eletroquímica do anião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, tanto na posição dos picos como na sua resolução (Figura 3.6 e Tabela 3.2). Observa-se, no entanto, que adições de BmimCl superiores a esta quantidade, levam a um aumento considerável da corrente capacitiva, diminuindo o rácio $I_{\text{p}}/I_{\text{cap}}$, o que se traduz numa menor definição do segundo pico, que se encontra perto da zona de redução da água (Figura 3.6). Os dados recolhidos permitem ainda observar uma diminuição dos potenciais do pico catódico do primeiro par $\text{W}^{\text{VI}}/\text{W}^{\text{V}}$, à medida que o conteúdo de BmimCl aumenta no elétrodo. Esta variação nos potenciais deve-se à presença do catião Bmim^+ e encontra-se documentada em outros estudos voltamétricos de polioxoaniões na presença de compostos contendo o este catião [3,6,61] e deve-se à capacidade que o catião Bmim^+ tem de estabilizar formas reduzidas dos polioxometalatos através de um mecanismo de agregação iónica [61].

Tabela 3.2. – Dados dos voltamogramas cíclicos ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$) para uma solução tampão a pH = 2 obtidos com eléctrodos de pasta de carbono com diferente conteúdo de IL.

Conteúdo em IL (%, (p/p))	Primeiro Processo				Segundo Processo			
	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	I_{pc} (μA)	$ I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}} $	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	I_{pc} (μA)	$ I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}} $
0	-508	-54	24.27	1.028	-726	-51	24.81	1.862
2.5	-505	-53	24.09	1.023	-713	-45	24.04	1.320
5.0	-504	-55	25.49	1.070	-722	-45	30.36	2.200
7.5	-507	-52	29.43	1.051	-725	-50	37.79	1.342

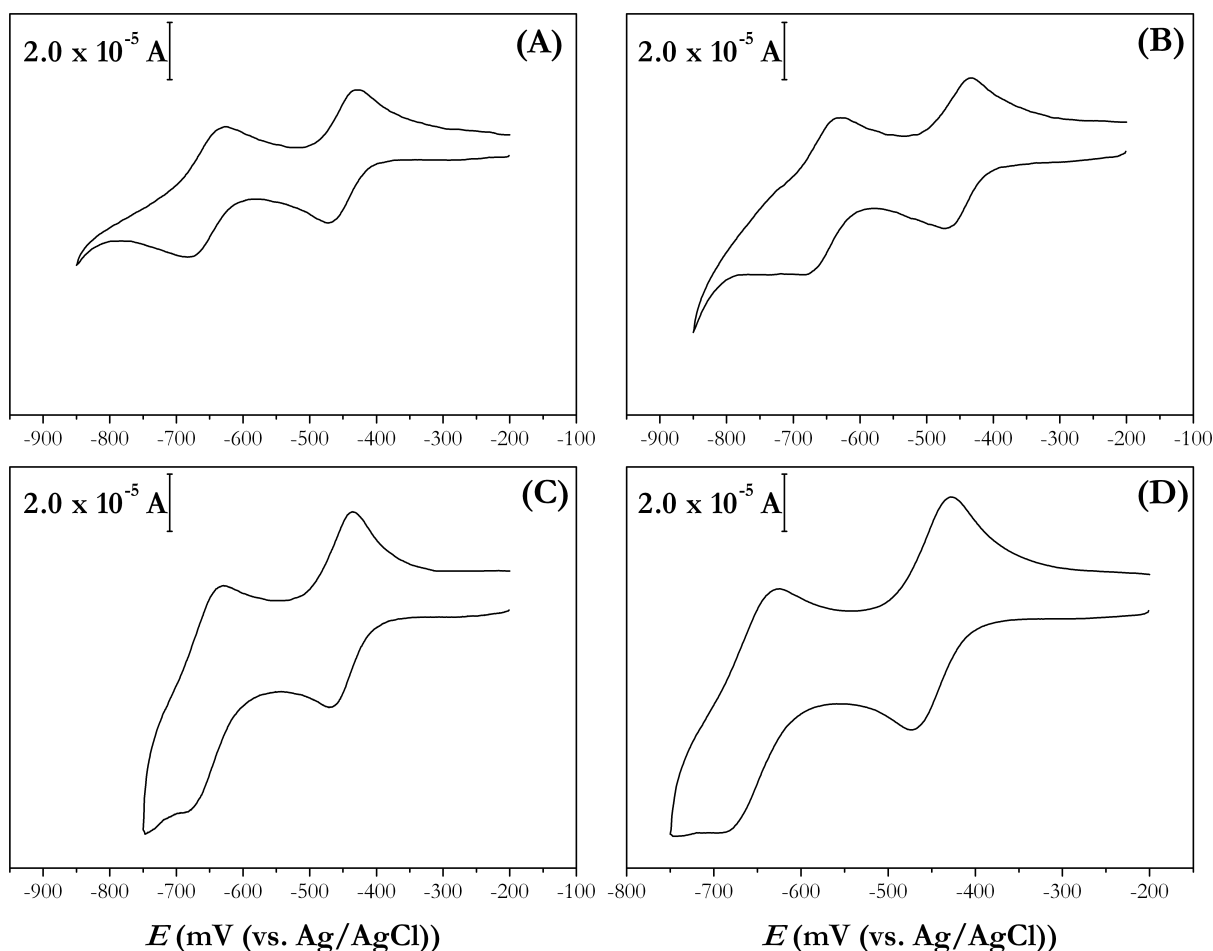


Figura 3.6. – Voltamogramas cíclicos obtidos para o anião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ a pH = 2 ($\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$), com eléctrodos de pasta de carbono com diferentes percentagens (% p/p) de IL adicionado: (A) 0; (B) 2.5; (C) 5.0; (D) 7.5.

A utilização de eléctrodos de pasta de carbono com um conteúdo de BmimCl até 5% (p/p), permite observar dois processos reversíveis ou quasi-reversíveis. Tal como se pode observar na Tabela 3.2, a separação dos picos anódico e catódico ($\Delta E_p = E_p^{\text{cat}} - E_p^{\text{an}}$) ronda os 60 mV e o rácio $|I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}|$ tem um valor aproximado de 1. O estudo com a velocidade de varrimento (para

velocidades entre 5 e 2000 mV s^{-1}) permitiu observar um incremento do ΔE_p de 35 a 130 mV. Esta dependência do ΔE_p pode-se dever a uma lenta transferência electrónica [8]. Apesar disto, encontraram-se separações entre os picos anódico e catódico óptimas para velocidades de varrimento bastante elevadas ($250 < \nu < 500 \text{ mV s}^{-1}$).

A presença de concentrações mais elevadas de IL levaram a desvios do rácio $|I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}|$, desvios esses que se observaram de forma mais notória para o segundo processo. Os valores de $E_{1/2} = (E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}})/2 = -481 \text{ mV}$ calculados para os elétrodos com adição de IL até 5% (p/p) estão de acordo com o que se conhece da literatura para o anião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ [10,50].

Fizeram-se ainda medições de voltametria de onda quadrada. Os valores obtidos concordam com os obtidos para o potencial a meia onda, não se conhecendo valores publicados para polioxometalatos lacunares. Os poucos dados de voltametria de onda quadrada conhecidos para polioxoaniões de Keggin, de fórmula $[\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{P}$ e $n = 3$; $\text{x} = \text{Si}$ e $n = 4$) apontam para que os valores de E_p , tal como obtidos por voltametria de onda quadrada concordem com os valores de $E_{1/2}$ obtidos por voltametria cíclica [34,62,63]. Interessantemente, apesar de a corrente capacitiva ter aumentado, as adições de IL até 10% (p/p) tiveram um impacto reduzido nas áreas dos picos obtidos, o que se deve ao modo de aquisição de dados. Enquanto na voltametria cíclica se faz um varrimento contínuo entre dois potenciais pré-determinados, na voltametria de onda quadrada, faz-se a aquisição alternada e para cada valor de potencial dos pontos referentes aos processos redutivos e oxidativos, com cada ponto da curva da onda quadrada a resultar da media dos valores de potencial dos processos redutivo e oxidativo [64].

Estes resultados apontam, assim, para uma melhor resolução dos picos obtidos através desta técnica, em comparação com os picos obtidos por voltametria cíclica.

Tabela 3.3. – Dados de voltametria de onda quadrada para uma solução tampão de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ a pH 2.

Conteúdo em IL (%, p/p)	Primeiro processo		Segundo processo	
	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)
0	-488	59.68	-696	58.43
2.5	-488	64.08	-696	63.68
5	-488	74	-700	80.55
7.5	-492	83.81	-708	82.51
10	-492	83.37	-704	87.59

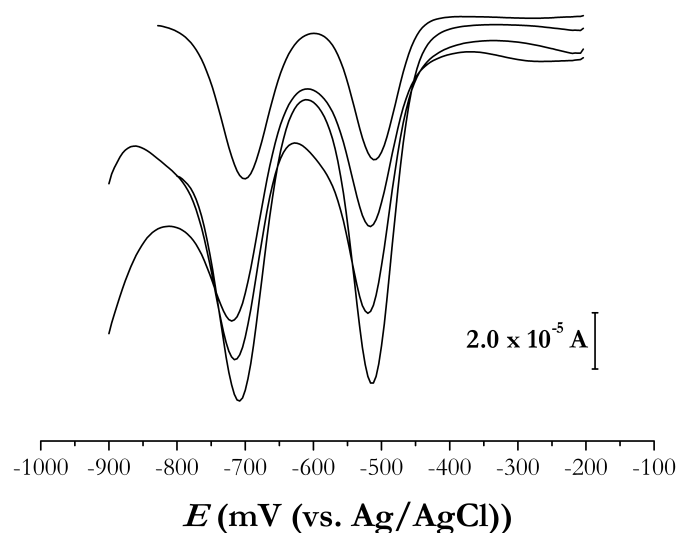


Figura 3.7. – Medições de voltametria de onda quadrada para uma solução tamponizada a pH 2 de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, obtidas para os eletrodos de pasta de carbono com 0.0%, 2.5%, 5.0% e 10% de adição de BmimCl (p/p). Parâmetros de onda quadrada: frequência 15 Hz; amplitude 25 mV; incremento de potencial: 4 mV.

A Figura 3.8 e as Tabela 3.2 e Tabela 3.4 apresentam, para cada um dos eletrodos de pasta de carbono com 0%, 2.5% e 5.0% (p/p) de BmimCl adicionado, os voltamogramas cíclicos a 100 mVs^{-1} do anião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ numa solução tamponizada a pH 2.0, 2.7, 3.3 e 4.0.

Os dados obtidos mostram um desvio significativo dos valores de E_p com o aumento de pH, desde -508 mV (pH 2.0) até -630 mV (a pH 4.0) para o primeiro processo de redução do W e de -776 mV até -888 mV para o segundo processo de redução do W. Estes desvios estão de acordo com os valores conhecidos para ambos os processos de redução do W [10] e indicam que a redução dos átomos de W destes aniões em soluções aquosas tem lugar com adição de dois eletrões depende da concentração de prótons [4,8,10,57]. Os valores obtidos vêm ainda mostrar que o catião Bmim^+ não interfere no processo de redução dos polioxometalatos.

Tabela 3.4. – Dados relativos aos voltamogramas cíclicos obtidos para os vários valores de pH (2.7, 3.3 e 4.0) de uma solução de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ tamponizada a (A) pH 2.7; (B) pH 3.3 e (C) pH 4. ($\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$)

pH	Conteúdo em IL (% , (p/p))	Primeiro Processo				Segundo Processo			
		E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	I_{pc} (μA)	$ I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}} $	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	I_{pc} (μA)	$ I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}} $
2.7	0	-539	-55	22.55	1.001	-731	-46	20.13	1.095
	2.5	-536	-52	25.29	1.068	-733	-48	24.27	1.306
	5.0	-529	-45	34.68	1.161	-733	-35	14.67	0.657
3.3	0	-606	-53	24.36	1.068	-776	-47	34.21	1.174
	2.5	-619	-67	24.05	1.020	-787	-45	20.90	1.032
	5.0	-604	-56	33.86	1.096	-797	-52	15.32	1.486
4.0	0	-621	-66	6.703	1.007	-773	-70	10.52	1.398
	2.5	-619	-54	6.964	1.105	-838	-53	12.80	1.240
	5.0	-630	-62	18.69	1.007	-888	-66	14.33	1.693

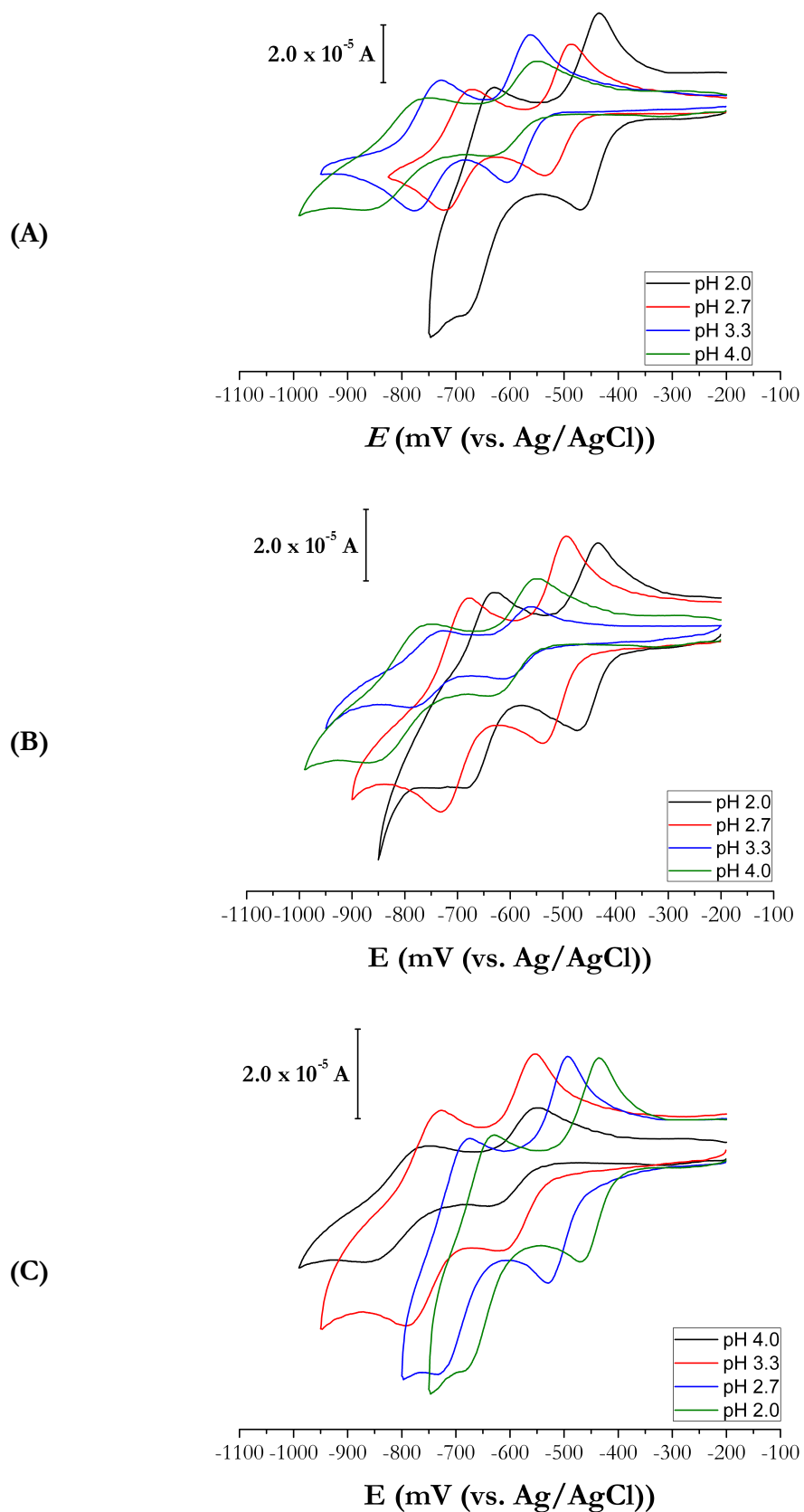


Figura 3.8. – Voltamogramas cíclicos do $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ apresentando o efeito do pH para cada um dos seguintes elétrodos de pasta de: (A) 0% de IL adicionado; (B) 2.5 % (*p/p*) IL adicionado; (C) 5% de IL adicionado. $\nu = 100 \text{ mVs}^{-1}$

As medições de voltametria de onda quadrada realizadas com os mesmos elétrodos (Tabela 3.5) concordam com os dados obtidos por voltametria cíclica. Como se pode observar na Tabela 3.5, à medida que o pH da solução aumenta, os processos redox do W ocorrem a potenciais cada vez mais negativos. A adição de líquido iônico não leva a desvios da posição do pico, ao contrário do que acontecia com a voltametria cíclica, o que se pode dever à maneira como a própria técnica decorre: em vez de termos um varrimento contínuo ao longo de uma gama de potenciais, agora estamos perante uma técnica que permite registar os processos de redução e oxidação na mesma altura [64], reduzindo assim variações na determinação dos picos. Observam-se ainda pequenas alterações nos valores de E_p obtidos por ambas as técnicas utilizadas. Ao contrário do que anteriormente, esta diferença ronda agora os 20 mV. Tais diferenças parecem estar correlacionadas com a concentração de protões.

Tabela 3.5. – Valores obtidos por voltametria de onda quadrada com elétrodos de pasta de carbono com diferentes conteúdos de IL, para soluções tamponizadas de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ a (A) pH 2.7; (B) pH 3.3 e (C) pH 4.0. Frequência: 15 Hz; amplitude: 25 mV; incremento de potencial: 4 mV.

pH	Conteúdo em IL (% ₀ , (<i>p/p</i>))	Primeiro Processo		Segundo Processo	
		E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)
2.7	0	-520	54.41	-716	71.36
	2.5	-520	56.32	-716	73.48
	5.0	-520	61.81	-720	79.77
3.3	0	-584	57.37	-756	-53.75
	2.5	-584	41.08	-764	-57.40
	5.0	-588	64.20	-784	-57.69
4.0	0	-596	17.53	-812	18.46
	2.5	-600	18.42	-828	27.63
	5.0	-596	21.49	-840	48.69

3.4 Comportamento eletroquímico do heteropolianião $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$

Os voltamogramas obtidos para uma solução tamponizada a pH 2.0 contendo o anião $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ apresentam dois processos redox, com valores de E_p e ΔE_p (~60 mV) coerentes com os dados conhecidos da literatura [10]. Como já referido para o anião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, estes processos correspondem a reduções consecutivas de átomos W. Mais uma vez, observou-se uma separação pico-a-pico ($\Delta E_p = E_p^{\text{cat}} - E_p^{\text{an}}$) entre os 35 e os 100 mV para uma gama de varrimentos entre os 5 e os 2000 mVs^{-1} , pelas mesmas razões que as já apontadas em 3.3. Para além disso, a adição de pequenas quantidades de IL (até uma percentagem de 5.0 (*p/p*)), permitiu registar uma separação entre os picos de redução e oxidação bastante boa a velocidades elevadas ($250 < \nu < 500 \text{ mV s}^{-1}$)

Tabela 3.6. – Valores obtidos para uma solução tamponizada a pH 2.0 do anião $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$)

Conteúdo em IL (%, (p/p))	Primeiro Processo				Segundo Processo			
	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	I_{pc} (μA)	$ I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}} $	E_{pc} (mV)	ΔE_p (mV)	I_{pc} (μA)	$ I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}} $
0	-518	-51	23.06	1.034	-730	-50	28.75	1.796
2.5	-525	-53	23.56	1.023	-734	-52	32.46	1.893
5.0	-527	-54	35.78	1.056	-736	-53	37.11	1.945
7.5	-531	-61	50.19	1.096	-739	-58	49.84	2.334

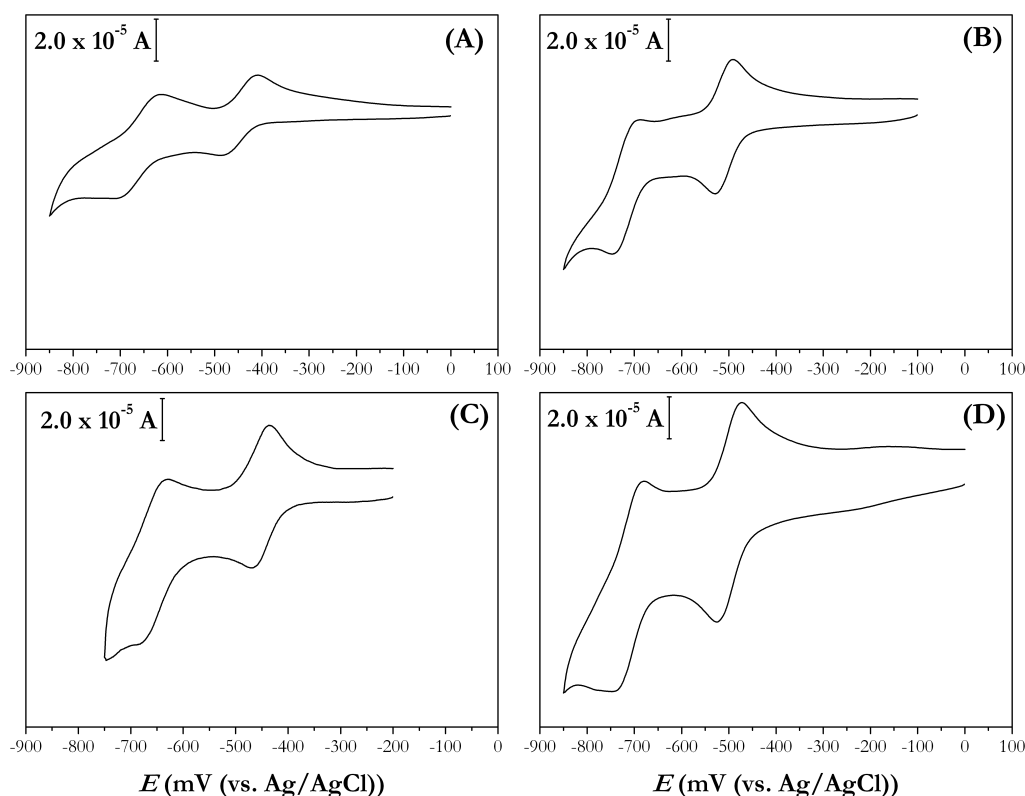


Figura 3.9. – Voltamogramas cíclicos para uma solução tamponizada a pH 2.0 de $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$, obtidos com eléctrodos de pasta de carbono contendo (a) 0% de adição de IL (p/p); (b) 2.5%; (c) 5.0 %; (d) 7.5 %. ($v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Os valores de potencial encontrados para o anião $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ estão de acordo com o que se encontra estabelecido para soluções deste anião a pH 2.0, com $E_{pc} \sim 525 \text{ mV}$ e $E_{1/2} = 499 \text{ mV}$ para o primeiro processo de redução e $E_{pc} \sim 730 \text{ mV}$ e $E_{1/2} = 705 \text{ mV}$ [10,12,50,57]. Observou-se, em todos os casos, um $|I_p^{\text{red}}/I_p^{\text{ox}}|$ de aproximadamente 1 para o primeiro processo de redução. Já em relação ao segundo processo redox, não se pode afirmar o mesmo, por este processo ocorrer a potenciais bastante negativos, já perto do processo de redução da água.

Os dados de voltametria de onda quadrada encontram-se reunidos na Tabela 3.7 e na Figura 3.10. Os voltamogramas obtidos (Figura 3.10A), indicam a ocorrência de dois processos de redução do W, a -505 e -720 mV, respetivamente. Estes valores concordam com os observados na

voltametria cíclica, considerando neste caso, o $E_{1/2}$ das medições voltamétricas. Dos dados apresentados, observa-se que uma adição de IL ao eléctrodo de carbono de até 10% permite a identificação dos sinais eletroquímicos da espécie estudada. Porém, adições iguais ou superiores a 7.5% originam picos com menor resolução, devido ao aumento da corrente capacitiva.

Tabela 3.7. – Dados de voltametria de onda quadrada para uma solução tampão de $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ a pH 2.

Conteúdo em IL %, (p/p)	Primeiro processo		Segundo processo	
	E_p (mV)	I_p (μA)	E_p (mV)	I_p (μA)
0	-412	66.83	-628	52.76
2.5	-508	3.897	-720	2.241
5	-504	52.86	-716	51.4
7.5	-504	78.94	-716	73.01
10	-504	38.99	-720	35.33

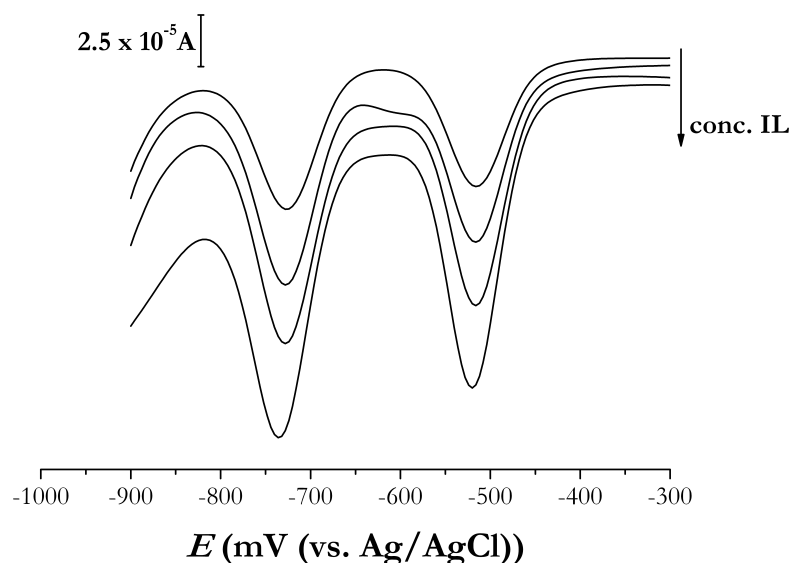


Figura 3.10. – Dados de voltametria de onda quadrada obtidos com os vários eléctrodos estudados para uma solução de $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ tamponizada a pH 2.0. (A) Voltamograma de onda quadrada; (B) Representação das correntes de redução (a vermelho) e de oxidação (a verde) Frequência: 15 Hz; amplitude 25 mV; increment de potencial: 4 mV.

3.5 Conclusões

O presente capítulo prepararam-se e estudaram-se vários eléctrodos de pasta de carbono modificados com BmimCl. Os resultados aqui apresentados permitem concluir que a adição de pequenas quantidades de BmimCl (até 2.5 % (*p/p*)), permitem obter um eléctrodo com uma resposta em tudo idêntica ao eléctrodo tradicional de pasta de carbono. A adição de quantidades de BmimCl superiores a 5% *p/p*, levam a aumentos consideráveis da corrente capacitiva, o que pode interferir com a medição dos sinais eletroquímicos das espécies a analisar.

Os resultados com os aniões $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ e $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ a pH 2.0, mostram a adição de IL permite obter medições equivalentes às observadas com um eléctrodo de pasta de carbono. Adições de BmimCl superiores a 5%, podem levar a uma diminuição da resolução dos picos, devido ao aumento da corrente capacitiva. Em termos de localização dos picos, observou-se sempre o mesmo desvio da posição dos processos redox, independentemente do eléctrodo utilizado, o que indica que a presença do catião Bmim^+ , nas quantidades utilizadas, não interfere com os processos redox das espécies estudadas.

Estes eléctrodos mostram-se ainda mais versáteis a gamas de pH elevados, permitindo obter voltamogramas bem resolvidos mesmo a pH 4.0.

A adição de pequenas quantidades de BmimCl (2.5% (*p/p*)) parece, deste modo, melhorar o desempenho do eléctrodo de pasta de carbono, ao permitir um estudo mais detalhado dos processos redox deste tipo de iões, principalmente no que diz respeito à influência do pH. No entanto, aconselham-se mais estudos com outro tipo de substâncias, de modo a se poder ter um conhecimento mais completo do desempenho deste tipo de eléctrodo.

3.6 Bibliografia

- [1] C.L. Hill, D.A. Bouchard, Catalytic photochemical dehydrogenation of organic substrates by polyoxometalates, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5148–5157.
- [2] M. Sadakane, E. Steckhan, Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts, *Chem. Rev.* 2665 (1998) 219–238.
- [3] M.-H. Chiang, J.A. Dzielawa, M.L. Dietz, M.R. Antonio, Redox chemistry of the Keggin heteropolyoxotungstate anion in ionic liquids, *J. Electroanal. Chem.* 567 (2004) 77–84.
- [4] S. Himeno, M. Takamoto, R. Santo, A. Ichimura, Redox properties and basicity of Keggin-type polyoxometalate complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79 (2005) 95–100.
- [5] B. Keita, L. Nadjo, New aspects of the electrochemistry of heteropolyacids: Part IV. Acidity dependent cyclic voltammetric behaviour of phosphotungstic and silicotungstic

- heteropolyanions in water and *N,N*-dimethylformamide, *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* 227 (1987) 77–98.
- [6] J. Zhang, A.M. Bond, D.R. MacFarlane, S.A. Forsyth, J.M. Pringle, A.W.A. Mariotti, et al., Voltammetric studies on the reduction of polyoxometalate anions in ionic liquids, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 5123–5132.
- [7] S.-X. Guo, A.W.A. Mariotti, C. Schlipf, A.G. Wedd, A.M. Bond, A systematic approach to the simulation of the voltammetric reduction of $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ in buffered aqueous electrolyte media and acetonitrile, *J. Electroanal. Chem.* 591 (2006) 7–18.
- [8] S.-X. Guo, A.W.A. Mariotti, C. Schlipf, A.M. Bond, A.G. Wedd, Investigation of the pronounced medium effects observed in the voltammetry of the highly charged lacunary anions $[\alpha\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ and $[\alpha\text{-PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 8563–8574.
- [9] A. Müller, L. Dloczik, E. Diemann, M.T. Pope, A cyclic voltammetric study of manganate(II)undecatungstosilicate: an illustrative example of the reduction, protonation and disproportionation pathways of transition metal substituted heteropolytungstates in aqueous solution, *Inorg. Chim. Acta.* 257 (1997) 231–239.
- [10] F.A.R.S. Couto, A.M. V. Cavaleiro, J.D. Pedrosa de Jesús, J.E.J. Simão, Study of polyoxotungstates with the Keggin structure by cyclic voltammetry, *Inorg. Chim. Acta.* 281 (1998) 225–228.
- [11] M.S.S. Balula, J.A.F. Gamelas, H.M. Carapuça, A.M. V. Cavaleiro, W. Schlindwein, Electrochemical behaviour of first row transition metal substituted polyoxotungstates: a comparative study in acetonitrile, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4 (2004) 619–628.
- [12] D.M. Fernandes, S.M.N. Sim, H.M. Carapuça, A.M. V. Cavaleiro, Functionalisation of glassy carbon electrodes with deposited tetrabutylammonium microcrystalline salts of lacunary and metal-substituted α -Keggin-polyoxosilicotungstates, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 6580–6588.
- [13] K. Kalcher, Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis, *Electroanalysis.* 2 (1990) 419–433.
- [14] K. Kalcher, J.-M. Kauffmann, J. Wang, I. Švancara, K. Vytřas, C. Neuhold, et al., Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis: a review with particular emphasis on the period 1990–1993, *Electroanalysis.* 7 (1995) 5–22.
- [15] L. Gorton, Carbon paste electrodes modified with enzymes, tissues, and cells, *Electroanalysis.* 7 (1995) 23–45.
- [16] I. Švancara, K. Vytřas, J. Barek, J. Zimab, Carbon paste electrodes in modern electroanalysis, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 31 (2001) 311–345.

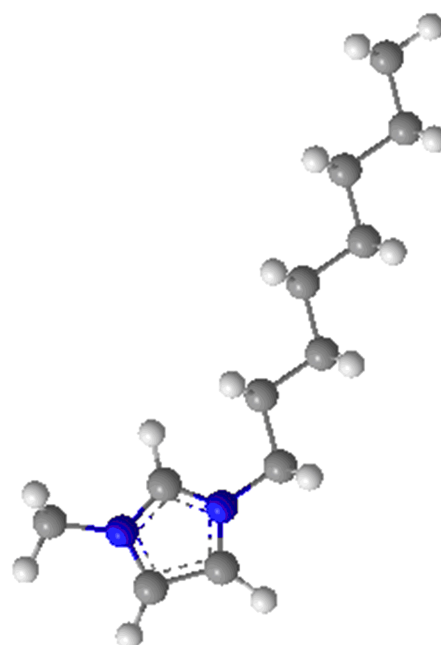
- [17] I. Švancara, K. Vytřas, K. Kalcher, A. Walcarius, J. Wang, Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis, *Electroanalysis*. 21 (2009) 7–28.
- [18] I. Švancara, A. Walcarius, K. Kalcher, K. Vytřas, Carbon paste electrodes in the new millennium, *Cent. Eur. J. Chem.* 7 (2009) 598–656.
- [19] H. Liu, P. He, Z. Li, C. Sun, L. Shi, Y. Liu, et al., An ionic liquid-type carbon paste electrode and its polyoxometalate-modified properties, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1357–1363.
- [20] M.J.A. Shiddiky, A.A.J. Torriero, Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 1775–1787.
- [21] Y.-S. Liu, G.-B. Pan, Ionic liquids for the future electrochemical applications, in: A. Kokorin (Ed.), *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, InTech, Rijeka, Croatia, 2011: pp. 627–642.
- [22] V. V. Singh, A.K. Nigam, A. Batra, M. Boopathi, B. Singh, R. Vijayaraghavan, Applications of ionic liquids in electrochemical sensors and biosensors, *Int. J. Electrochem.* (2012) Article ID: 165683.
- [23] N. Maleki, A. Safavi, F. Tajabadi, High-performance carbon composite electrode based on an ionic liquid as a binder, *Anal. Chem.* 78 (2006) 3820–3826.
- [24] A. Safavi, N. Maleki, F. Honarasa, F. Tajabadi, F. Sedaghatpour, Ionic liquids modify the performance of carbon based potentiometric sensors, *Electroanalysis*. 19 (2007) 582–586.
- [25] S.F. Wang, H.Y. Xiong, Q.X. Zeng, Design of carbon paste biosensors based on the mixture of ionic liquid and paraffin oil as a binder for high performance and stabilization, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 807–812.
- [26] Y. Zhang, J. Zheng, Comparative investigation on electrochemical behavior of hydroquinone at carbon ionic liquid electrode, ionic liquid modified carbon paste electrode and carbon paste electrode, *Electrochim. Acta*. 52 (2007) 7210–7216.
- [27] M. Opallo, A. Lesniewski, A review on electrodes modified with ionic liquids, *J. Electroanal. Chem.* 656 (2011) 2–16.
- [28] W. Wu, W. Li, B. Han, Z. Zhang, T. Jiang, Z. Liu, A green and effective method to synthesize ionic liquids : supercritical CO₂ route, *Green Chem.* 7 (2005) 701–704.
- [29] H. Ohno, ed., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2011.
- [30] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta*. 51 (2006) 5567–5580.

- [31] T. Weidlich, M. Stočes, I. Švancara, Possibilities and limitations of ionic liquids in electrochemical and electroanalytical measurements (a review), in: K. Vytras, K. Kalcher, I. Švancara (Eds.), *Sensing in Electroanalysis Vol. 5*, University Press Centre, Pardubice, Czech Republic, 2010: pp. 33–56.
- [32] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, Physical properties of ionic liquids: database and evaluation, *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 35 (2006) 1475–1517.
- [33] X. Wang, Z. Kang, E. Wang, C. Hu, Preparation, electrochemical property and application in chemically bulk-modified electrode of a hybrid inorganic – organic silicomolybdate nanoparticles, *Mater. Lett.* 56 (2002) 393–396.
- [34] X. Wang, H. Zhang, E. Wang, Z. Han, C. Hu, Phosphomolybdate-polypyrrole composite bulk-modified carbon paste electrode for a hydrogen peroxide amperometric sensor, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1661–1664.
- [35] Z. Han, Y. Zhao, J. Peng, A. Tian, Y. Feng, Q. Liu, Inorganic–organic hybrid polyoxometalate: preparation, characterization and electrochemistry properties, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1386–1394.
- [36] Z. Han, Y. Zhao, J. Peng, Q. Liu, E. Wang, Inorganic–organic hybrid polyoxometalate containing supramolecular helical chains: preparation, characterization and application in chemically bulk-modified electrode, *Electrochim. Acta*. 51 (2005) 218–224.
- [37] Z. Han, Y. Zhao, J. Peng, Y. Feng, J. Yin, Q. Liu, The electrochemical behavior of Keggin polyoxometalate modified by tricyclic, aromatic entity, *Electroanalysis*. 17 (2005) 1097–1102.
- [38] H. Hamidi, E. Shams, B. Yadollahi, F.K. Esfahani, Fabrication of bulk-modified carbon paste electrode containing α -PW₁₂O₄₀³⁻ polyanion supported on modified silica gel: Preparation, electrochemistry and electrocatalysis, *Talanta*. 74 (2008) 909–914.
- [39] A. Tian, Z. Han, J. Peng, J. Ying, J. Sha, B. Dong, et al., A new Cu^{II}(4,5-diazafluoren-9-one) - capped Keggin derivative: hydrothermal synthesis and crystal characterization, *Inorg. Chim. Acta*. 361 (2008) 1332–1338.
- [40] L. Dai, E. Wang, W. You, Z. Zhang, Synthesis and electrochemical properties of a new 1D organic–inorganic hybrid compound based on Keggin-type heteropolyanions and isopolyanions decorated by transition metal fragments, *J. Clust. Sci.* 19 (2008) 511–519.
- [41] B. Haghighi, H. Hamidi, Electrochemical characterization and application of carbon ionic liquid electrodes containing 1:12 phosphomolybdic acid, *Electroanalysis*. 21 (2009) 1057–1065.
- [42] L. Dai, W. You, E. Wang, S. Wu, Z. Su, Q. Du, et al., Two novel one-dimensional α -Keggin-based coordination polymers with argentophilic {Ag₃}³⁺/{Ag₄}⁴⁺ clusters, *Cryst. Growth Des.* 9 (2009) 2110–2116.

- [43] J.-Q. Sha, H.-Y. Liu, J. Peng, C. Wang, Y.-G. Lv, P.-P. Zhang, Supramolecular assembly through the highest connectivity of a kegglin polyoxometalate, *Z. Naturforsch., B J. Chem. Sci.* 65 (2010) 135–139.
- [44] X.-L. Wang, J. Li, A.-X. Tian, D. Zhao, G.-C. Liu, H. Lin, Assembly of three Ni^{II}–Bis(triazole) complexes by exerting the linkage and template roles of Keggin anions, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 3456–3462.
- [45] X. Wang, J. Peng, M.-G. Liu, D.-D. Wang, C.-L. Meng, Y. Li, et al., Polyoxoanion-enveloped Ag/ptz inorganic–organic hybrid system: from a single to a double template, *CrystEngComm*. 14 (2012) 3220–3226.
- [46] X.-L. Wang, Q. Gao, A.-X. Tian, G.-C. Liu, Inserting $-(CH_2)_n-$ ($n = 2, 3, 4$) spacers into the reactant mercapto-methyltetrazole ligand for tuning the multinuclear AgI clusters in Keggin-based compounds, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 2346–2354.
- [47] X.-L. Wang, H.-Y. Lin, G.-C. Liu, B.-K. Chen, Y.-F. Bi, New inorganic-organic hybrid compound containing one dimensional kegglin polyoxometalate $[SiW_{11}O_{39}Co]^{6-}$ chains: preparation, characterization and application in chemically bulk-modified electrode, *Chem. Res. Chin. Univ.* 24 (2008) 129–134.
- [48] H. Hamidi, E. Shams, B. Yadollahi, F.K. Esfahani, Fabrication of carbon paste electrode containing $[PF_6W_{11}O_{39}]^{4-}$ polyoxoanion supported on modified amorphous silica gel and its electrocatalytic activity for H₂O₂ reduction, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 3495–3500.
- [49] X. Liu, G. Gao, L. Xu, F. Li, L. Liu, N. Jiang, et al., Electrochemical and magnetic properties of inorganic polymers constructed from Mn(II)/Co(II)-substituted heteropolymolybdates, *Solid State Sci.* 11 (2009) 1433–1438.
- [50] D.M. Fernandes, S.M.N. Simões, H.M. Carapuça, C.M.A. Brett, A.M. V. Cavaleiro, Novel poly(hexylmethacrylate) composite carbon electrodes modified with Keggin-type tungstophosphate-tetrabutylammonium salts, *J. Electroanal. Chem.* 639 (2010) 83–87.
- [51] H. Ji, L. Zhu, D. Liang, Y. Liu, L. Cai, S. Zhang, et al., Use of a 12-molybdovanadate(V) modified ionic liquid carbon paste electrode as a bifunctional electrochemical sensor, *Electrochim. Acta.* 54 (2009) 7429–7434.
- [52] T. Dong, J. Du, M. Cao, C. Hu, The electrochemical properties of 12-molybdophosphoric acid modified ionic liquid carbon paste electrode, *J. Clust. Sci.* 21 (2010) 155–162.
- [53] G. Shul, J. Sirieixplenet, L. Gaillon, M. Opallo, Ion transfer at carbon paste electrode based on ionic liquid, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1111–1114.
- [54] C. Hu, X. Dang, S. Hu, Studies on adsorption of cetyltrimethylammonium bromide at carbon paste electrode and the enhancement effect in thyroxine reduction by voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* 572 (2004) 161–171.

- [55] K.R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 2275–2287.
- [56] X. Ying, H. Zhou, J. Hu, Y. Xu, J. Zeng, J. Chen, et al., Electrochemical behavior of $K_4Fe(CN)_6$ in [bmim]PF₆/TX-100/H₂O based microemulsions, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 1273–1278.
- [57] J.E. Toth, F.C. Anson, Electrochemical properties of iron(III)-substituted heteropolytungstate anions, *J. Electroanal. Chem.* 256 (1988) 361–370.
- [58] I.A. Weinstock, J.J. Cowan, E.M.G. Barbuzzi, H. Zeng, C.L. Hill, Equilibria between α and β isomers of Keggin heteropolytungstates, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 4608–4617.
- [59] X. López, J.M. Maestre, C. Bo, J.M. Poblet, Electronic properties of polyoxometalates: a DFT study of α/β -[XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻ relative stability (M = W, Mo and X a main group element), *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 9571–9576.
- [60] M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [61] A.W.A. Mariotti, J. Xie, B.F. Abrahams, A.M. Bond, A.G. Wedd, Synthesis and voltammetry of [bmim]₄[α -S₂W₁₈O₆₂] and related compounds: rapid precipitation and dissolution of reduced surface films, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 2530–2540.
- [62] M. Nyman, D. Ingersoll, S. Singh, F. Bonhomme, T.M. Alam, C.J. Brinker, et al., Comparative study of inorganic cluster–surfactant arrays, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2885–2895.
- [63] J. Gonzalez, A. Molina, M. Lopez-Tenes, F. Karimian, Reversible surface two-electron transfer reactions in square wave voltammetry: application to the study of the reduction of polyoxometalate [PMo₁₂O₄₀]³⁻ immobilized at a boron doped diamond electrode, *Anal. Chem.* 85 (2013) 8764–8772.
- [64] C.M.A. Brett, A.N.A. Maria, O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, Oxford University Press, Oxford, 1998.

CAPÍTULO 4 – Associações de Polioxometalatos com o Cátion 3-Metil-1-octilimidazólio

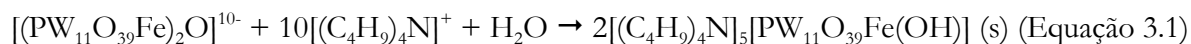


4.1 Introdução

Uma das questões levantadas pelos resultados obtidos com o catião Bmim⁺ consiste em saber até que ponto pode o catião influenciar a precipitação de uma espécie monomérica ou polimérica. Como já se referiu no capítulo anterior, na literatura não abundam estes tipos de estudo. Para o anião [PW₁₁O₃₉Fe(L)]ⁿ⁻, (L = H₂O e n = 4; L = OH⁻ e n = 5) sabe-se que a adição de sais de tetrabutylamónio a soluções contendo o anião de Fe^{III} a um pH entre 3 e 5 leva à precipitação da espécie monomérica [1,2]. Para a obtenção da espécie dimérica, adicionou-se à solução aquosa contendo o polioxoanião de Fe^{III} sais de tetrametilamónio [1,3]. A adição de catiões inorgânicos ou guanidínio a estas soluções não permitiu obter um dímero puro [4].

Se a explicação mais simples para este comportamento recai na precipitação seletiva de um ou outro anião e consequente deslocação do equilíbrio entre monómero e dímero no sentido da espécie que está a precipitar, tal não exclui a possibilidade de que um determinado tipo de catião possa alterar as condições do meio reacional [5].

Kuznetsova *et al.* [1] avançaram com a ideia de que o anião dimérico, ao interagir com um catião mais volumoso como o tetrabutylamónio dava origem ao polioxoanião do tipo Keggin [PW₁₁O₃₉Fe(OH)]⁵⁻, de acordo com a Equação 3.1:



Segundo os mesmos autores, este efeito não se verificava para catiões menos volumosos, como o tetrametilamónio.

Os dados experimentais disponíveis parecem suportar esta explicação.

Mariotti *et al.* ao analisarem os resultados de voltamogramas cíclicos dos polioxometalatos [SiM₁₂O₄₀]⁴⁻ e [S₂M₁₈O₆₂]⁴⁻ (M = Mo, W), observaram que estes polioxoaniões tinham uma maior tendência para se agregarem na presença de catiões 1-etil-3-metilimidazólio, do que na presença de catiões 3-metil-1-pentilimidazólio [6], o que vem ao encontro do explicado por Kuznetsova. Por outro lado, cálculos teóricos efetuados por Chaumont e Wipf sobre o comportamento do anião [PW₁₂O₄₀]³⁻ em solução na presença de vários contra-íões, indicavam que os catiões de tetrabutylamónio tendem a rodear completamente o anião, impedindo a agregação das espécies, ao passo que a presença de catiões mais pequenos favorecia essa mesma agregação [7]. Um artigo mais recente dos mesmos autores, em que estes estudavam o processo de agregação dos aniões [PW₁₂O₄₀]³⁻, [PW₁₂O₄₀]³⁻, [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ e [AlW₁₂O₄₀]⁵⁻ em soluções aquosas vem sugerir que todas as espécies podem sofrer agregação, independentemente da sua carga e que os contra-catiões presentes em solução desempenham um papel fundamental no processo de agregação, ao reduzir a repulsão electrostática entre os aniões e/ou apresentar interações específicas que possam contribuir para estabilizar a unidade dimérica [8].

Deste modo, seleccionou-se um catião da mesma família que o Bmim⁺, que tivesse um volume

demarcadamente maior de modo a averiguar se, nas condições experimentais utilizadas (solução aquosa contendo o anião $[PW_{11}O_{39}Fe(L)]^{n-}$ a um pH entre 5 e 5.5 ainda se conseguiria obter a espécie dimérica. A escolha recaiu então sobre o catião 1-octil-3-metilimidazólio ($Omim^+$), que se encontra representado na Figura 4.1.

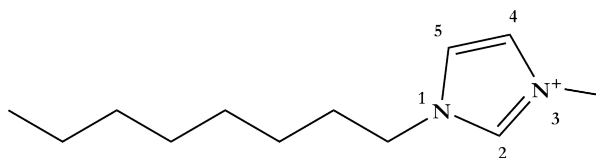


Figura 4.1. – Representação esquemática do catião 3-metil-1-octilimidazólio ($Omim^+$)

Este catião possui uma zona com carga e uma cadeia hidrofóbica com um tamanho tal (12 Å) que as interações de van der Waals começam a ganhar relevância [9]. Estudos sobre a interação destes catiões em soluções aquosas vieram mostrar que este catião pode formar micelas [10–12], o que pode levar a alterações no mecanismo de agregação dos polioxoaniões de Fe e eventual precipitação seletiva do composto monomérico.

No que diz respeito aos aniões de Co^{II} e Mn^{III} , apesar de não se conhecerem estruturas diméricas com estes aniões, a combinação com o catião $Omim^+$ pode levar à preparação de materiais interessantes para catálise. Atualmente, conhecem-se apenas dois compostos, resultantes da combinação deste catião com os polioxomolibdatos $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ [13] e $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ [14]. Embora ambos os compostos se tenham obtido no estado sólido, o híbrido $(Omim)_2[Mo_6O_{19}]$ apresenta um ponto de fusão de 82 °C, o que faz dele um líquido iónico, o único conhecido que resulta da combinação de um catião imidazólio com um polioxometalato (ver Tabela 5.1).

Este capítulo trata assim dos compostos obtidos por combinação de uma solução aquosa contendo o catião $Omim^+$ com os polioxometalatos do tipo Keggin de fórmula $[PW_{11}O_{39}M'(H_2O)]^{n-}$, ($M = Fe^{III}$, Mn^{III} $n = 4$; $M = Co^{II}$ e $n = 5$), bem como os estudos espectroscópicos e térmicos efetuados de modo a caracterizar estes compostos.

4.2 Síntese e caracterização dos líquidos iónicos obtidos com polioxometalatos monossustituídos do tipo Keggin ($M = Fe^{III}$, Mn^{III} e Co^{II})

Os compostos aqui tratados obtiveram-se por adição de uma solução aquosa contendo $OmimBr$ a uma solução aquosa que continha os polioxometalatos $PW_{11}Fe$, $PW_{11}Co$ e $PW_{11}Mn$, a um pH entre 5 e 5.5. Em todos os casos, a adição do sal orgânico levou à precipitação imediata de um pó, que se lavou com água e secou num excicador sobre sílica gel. Os compostos assim obtidos, de cor amarela, vinho e violeta, têm as fórmulas $(Omim)_4[PW_{11}O_{39}Fe^{III}(H_2O) \cdot H_2O]$ (**6**), $(Omim)_4H[PW_{11}O_{39}Co^{II}(H_2O) \cdot H_2O]$ (**7**) e $(Omim)_4[PW_{11}O_{39}Mn^{III}(H_2O)]$ (**8**), respetivamente.

Estes resultados indicam que apesar de a síntese se processar ao mesmo pH que a do composto **1**, não se conseguiu obter o composto dimérico de Fe, pelo que tal como já acontecia com o catião de tetrabutylamônio, também o catião Omim⁺ precipita seletivamente o monómero de Fe. Por outro lado, a formação de micelas em torno do anião de Fe, pode também ter influído na não obtenção do composto dimérico.

Ainda de notar que, apesar de se ter recorrido à mesma preparação para o composto **7** que a utilizada na síntese do composto **4**, observou-se apenas a inclusão de quatro catiões de Omim⁺, contra os cinco catiões Bmim⁺ presentes no composto **4**. Esta diferença pode ter a ver com as maiores dimensões do catião Omim⁺, que terão levado a um re-arranjo diferente deste catião à volta da estrutura aniónica.

4.2.1 Caraterização dos compostos

Os espectros de absorção no infravermelho para os compostos **6** a **8** apresentam bandas relativas à presença das entidades inorgânica e orgânica, localizadas no intervalo 600-1100 cm⁻¹ e 1100-1600 e 2800 e 3200 cm⁻¹, respetivamente. Observou-se ainda bandas relativas à presença de água (localizadas a 3450 e 1630 cm⁻¹), que se devem ao KBr mal seco. Estes resultados encontram-se sumariados nas Tabela 4.1. e Figura 4.2.

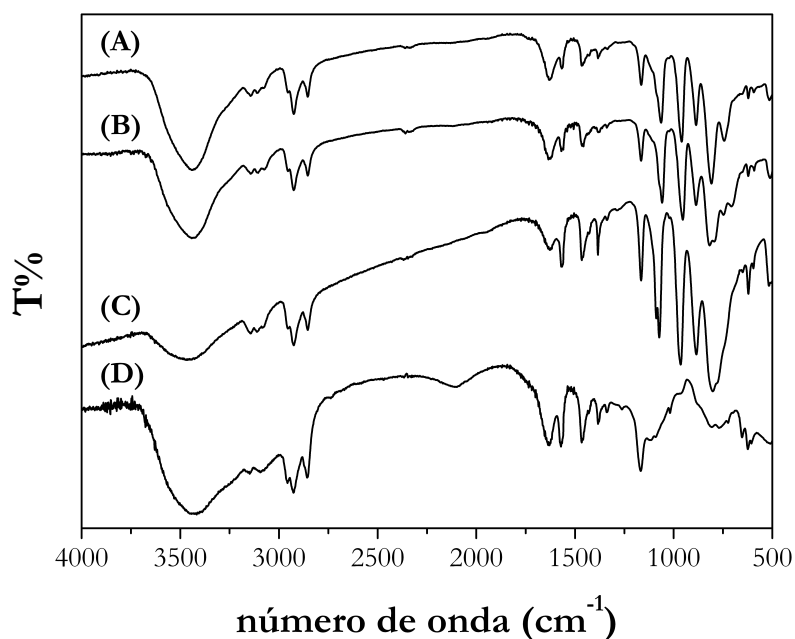


Figura 4.2 – Espectros de infravermelho dos compostos (A) (Omim)₄[PW₁₁O₃₉Fe^{III}(H₂O)] · H₂O, (**6**); (B) (Omim)₄H[(PW₁₁O₃₉Co^{II}(H₂O)] · H₂O, (**7**); (C) (Omim)₄[(PW₁₁O₃₉Mn^{III}(H₂O)], (**8**) e (D) OmimBr

Tabela 4.1. – Principais bandas dos espectros de absorção de infravermelho dos sais moleculares (A) (Omim)₄[PW₁₁O₃₉Fe^{III}(H₂O)] · H₂O, (6); (B) (Omim)₄H[(PW₁₁O₃₉Co^{II}(H₂O)] · H₂O, (7); (C) (Omim)₄[(PW₁₁O₃₉Mn^{III}(H₂O)], (8)

Número de Onda / cm ⁻¹				Vibração	Ref.
Omim	(6)	(7)	(8)		
3442 (l)	3443 (l)	3432 (l)	3444 (l)	ν(O – H) da água	
3148 (med)	3143 (med)	3143 (med)	3144 (med)	ν(C – H) do anel de imidazólio	[15–22]
3077 (med)	3111 (med)	3104 (med)	3110 (med)		
	3075 (med)	3073 (med)	3081 (med)		
2957 (med)	2954 (med)	2954 (med)	2955 (med)	ν(C – H) da cadeia alifática	[15–22]
2926 (med)	2925 (med)	2925 (med)	2924 (med)		
2857 (med)	2855 (med)	2854 (med)	2854 (med)		
1625 (med)	1630 (med)	1627 (med)	1628 (med)	δ (O – H)	
1570 (F)	1566 (med)	1568 (F)	1565 (med)	ν(anel de imidazólio)	
1466 (med)	1461 (med)	1464 (med)	1465 (med)		
1166 (F)	1164 (F)	1164 (F)	1164 (F)	δ (H-C-C) e δ (H-C-N) do anel imidazólio	[15–22]
	1063 (F)	1058 (F)	1087 (F) 1073 (mF)	ν _{as} (P-O _d)	[1,3,4,16,23–25]
	959 (F)	953 (F)	964 (F)	ν _{as} (W-O _d)	
	886 (F)	886 (F)	885 (F)	ν _{as} (W-O _b -W)	[1,3,4,16,23–25]
807 (f)				deformação no plano do anel imidazólio	[15–22]
	808 (mF)	817 (mF) 794 (mF)	801 (F) 781 (omb)	ν _{as} (W-O _c -W)	[1,3,4,16,23–25]
770 (med)				deformação fora do plano da ligação C-H do anel imidazólio	[15–22]
	743 (F)	747 (F) 707 (F)		ν _{as} (M-O _c -W)	
652 (med)	658 (f)	655 (f)	649 (med)	δ (C ₂ -N ₁ -C ₅) do anel imidazólio	[26–29]
623 (med)	621 (med)	621 (med)	620 (med)		

mF = Forte, F = Forte; med = médio; l = largo; omb = ombro

Do mesmo modo que acontecia para o catião Bmim⁺, encontraram-se sinais indicativos da presença do catião Omim⁺, presentes a 2800-3200 cm⁻¹, 1100 e 1600 cm⁻¹ e 620-650 cm⁻¹ [13]. Estes sinais correspondem às cadeias alquílicas laterais e a vibrações do anel imidazólio [15–22]. A atribuição de cada banda encontra-se indicada na Tabela 4.1.

As bandas observadas entre 700 e 1000 cm⁻¹ estão dentro do esperado para polianiões Keggin e correspondem às várias vibrações W – O [1,4,5,16]. A sua atribuição está indicada na Tabela 4.1. As bandas relativas à vibração P – O dos compostos **6** e **7** aparecem a 1063 e 1058 cm⁻¹, indicando, tal como esperado a presença dos heteropolianiões de Fe^{III} e Co^{II}. De salientar, ainda no composto **7**, a presença de duas bandas a 747 e a 707 cm⁻¹, relativas à ligação W – O – Co. Tal como já se tinha mencionado para o composto **4**, o número de vibrações associadas a esta ligação pode indicar protonação do anião [PW₁₁O₃₉Co(H₂O)]⁵⁻ (ver Capt. 2.3.2). De acordo com os dados na literatura, a existência de uma banda atribuível à ligação W–O–Co, sugere a existência de um próton diretamente ligado ao heterometal [18], ao passo que a presença de duas bandas indica a ausência de

protões no composto (tal como observado para os sais de potássio [15,17,21] e de tetrabutylamônio [18]). No entanto, nos espectros aqui apresentados (Figura 4.2 e Tabela 4.1) pode-se observar claramente a existência de duas bandas entre 750 e 720 cm^{-1} e os resultados da análise elementar (*vide* Capt. 7) indicam a presença de quatro cátions Omim⁺ no composto **10**.

No caso do composto **11**, observou-se a existência de duas bandas relativas à elongação da vibração P – O, a 1087 e 1073 cm^{-1} , indicativas da presença do centro de Mn^{III}, tal como o exposto no Capt. 2.3.1. A inexistência de uma banda a 1051 cm^{-1} , indica que o centro metálico Mn^{II} se encontra ausente, comprovando a oxidação quantitativa do Mn^{II} a Mn^{III} com peroxodissulfato.

Os espectros de refletância difusa obtidos para os compostos **6** a **8** (Figura 4.3) permitem também identificar a presença de POMs metalo-substituídos do tipo $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^{n-}$, M = Fe, Mn^{III} e n = 4; M = Co^{II} e n = 5. Em todos os casos, os espectros registrados, estão em linha com o que se conhece para compostos contendo este tipo de aniões de Keggin contendo centros de Fe^{III} [4,30], Co^{II} [21,31,32] e Mn^{III} [25,30,32,33].

Como indicado no Capt. 2.2.1, pode-se determinar a presença do dímero de ferro através de um conjunto de bandas localizadas entre 300 e 400 nm [34], nomeadamente uma banda de transferência de carga a 350 nm O → Fe e um ombro a cerca de 410 nm. No espectro do composto **6** (Figura 4.3A), observa-se apenas uma pequena banda a 460 nm, apenas uma banda de transferência de carga O → Fe, localizada a 338 nm, indicando apenas a presença de apenas a espécie monomérica. Este espectro concorda assim com o espectro apresentado para o composto **2** e também com o que se conhece na literatura para compostos que contêm o anião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ [4,30].

Os espectros de refletância dos compostos **7** e **8** (Figura 4.3B e C), referentes aos compostos de Co^{II} e Mn^{III}, apresentam, para além das bandas de transferência de carga O → W localizadas a 250 e 380 nm, um conjunto de bandas, entre os 480 e os 600 nm, devidas a transições *d – d* relativas ao centro heterometálico. As bandas relativas à presença do centro de Co^{II} encontram-se a 499, 523 e 576 nm, coincidindo com o que se conhece para outros sais com o polioxoanião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ com cátions como o Bmim⁺ (Capt. 2.3.2) ou sais de alquilamônio [31]. No espectro de **8**, conseguem-se observar duas bandas, a 495 e 527 nm, em linha com o observado por Tourné *et al.* para o sal de guanidínio $(\text{CH}_6\text{N}_3)_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [33]. Em ambos os casos, o número de bandas observado deve-se ao desdobramento da transição *d – d* devido à distorção dos octaedros $[\text{CoO}_5(\text{OH}_2)]$ [31,33] e $[\text{MnO}_5(\text{OH}_2)]$ [35].

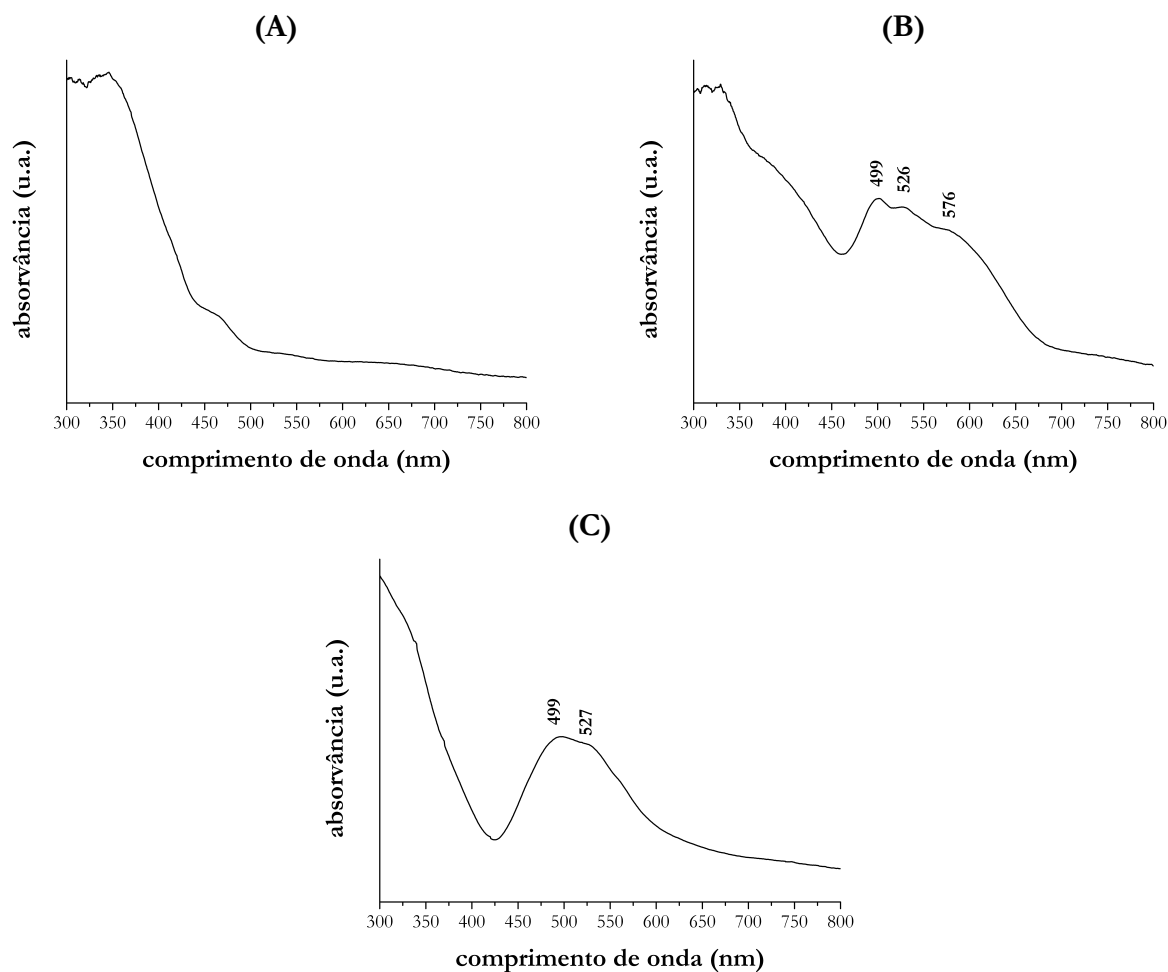


Figura 4.3. – Espectros de refletância difusa de (A) $(\text{Omim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (6); (B) $(\text{Omim})_4\text{H}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}))] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (7); (C) $(\text{Omim})_4[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O}))]$, (8).

Os compostos aqui descritos podem-se dissolver em dimetilsulfóxido, acetonitrilo, água quente e clorofórmio. Os espectros de ultravioleta-visível, obtidos por dissolução dos compostos **6** a **8** em soluções $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ numa proporção 4:1, estão apresentados na Figura 4.4. Em todos eles se consegue observar a existência de bandas centradas a 260-265 nm e que correspondem a uma transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{W}$, indicativa da presença dos polioxometalatos [4,31,33]. A inexistência de qualquer banda entre os 300 e os 400 nm no espectro do composto **6** (Figura 4.4A), vem confirmar a presença do heteropolianião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{4+}$, não se observando portanto evidência que corrobore a existência de um dímero de Fe (pois não se observa a banda a 338 nm característica deste tipo de dímeros) ou de espécies $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{OH})]^{5-}$ (ausência do ombro a 380 nm), tal como discutido no Capt. 2.3.5 e em [1]. Nos espectros dos compostos **7** e **8**, observam-se ainda um conjunto de bandas entre os 485 e os 600 nm e que correspondem a transições $d-d$. Estas bandas devem-se à presença dos centros metálicos de Co^{II} e Mn^{III} , respetivamente.

Deste modo, no espectro do composto **7** (Figura 4.4B) observam-se bandas a 488, 513, 555 e um ombro a 596 nm, típicas de um espectro de um heteropolianião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ [31]. A banda a 488 nm apresenta uma intensidade bastante superior às das restantes bandas devidas a transições $d-d$. Tal como já se tinha observado para o sal correspondente de Bmim^+ , e de acordo com o que se conhece da literatura [31] para polioxoanões $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$, tal indica

ocorrência da substituição da molécula de água diretamente ligada ao centro de Co^{II} por uma molécula de CH_3CN , devida à utilização de um solvente rico em acetonitrilo.

No composto **8**, as bandas devidas a transições $d-d$ aparecem a 498, 510, 523 e 558 nm e estão de acordo com o que se conhece da literatura para compostos contendo o heteropolioxotungstato $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ [33].

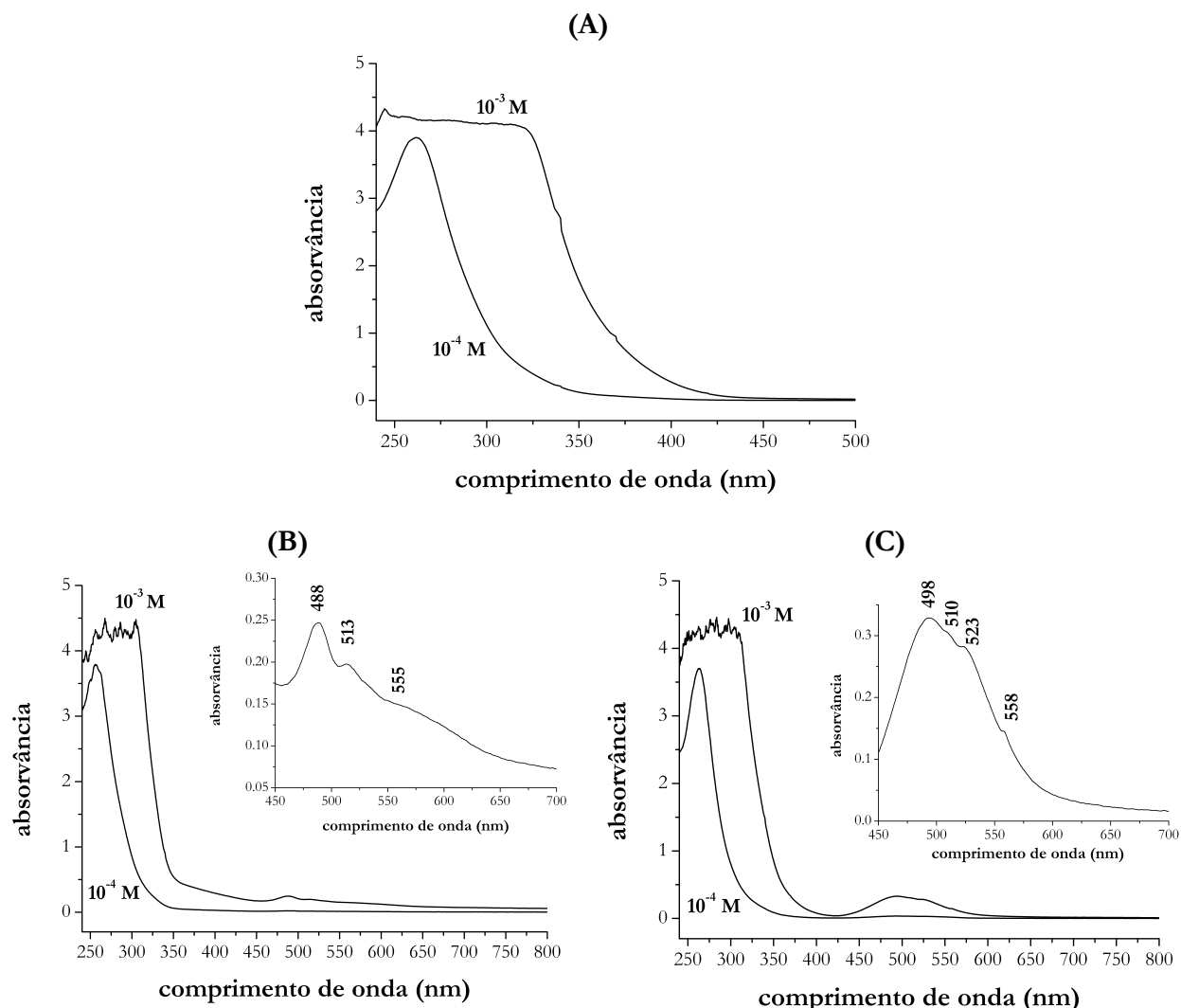


Figura 4.4. – Espectros de ultravioleta/visível dos compostos (A) $(\text{Omim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (**6**); (B) $(\text{Omim})_4\text{H}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})) \cdot \text{H}_2\text{O}]$, (**7**); (C) $(\text{Omim})_4[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O}))]$ (**8**), obtidos em solução de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ num rácio 4:1. Concentração: 10^{-4} e 10^{-3} M

Fizeram-se ainda medições de RMN de ^1H em dimetilsulfóxido deuterado ($\text{dms}\text{-d}_6$), cujos resultados se apresentam na Figura 4.5. A partir destas medições, conseguiu-se identificar o catião Omim^+ em todos os compostos preparados. O espectro de RMN do composto OmimBr apresenta sinais a 9.40 (singuleto) e 7.80 ppm (duplete), relativos aos prótons aromáticos H-C(2), no primeiro caso e H-C(4) e H-C(5) no segundo. A 3.86 aparece um singuleto (3H), devido ao substituinte metilo. Os sinais do substituinte octilo encontram-se a 4.17 ppm (triplete, 2H), 1.79 (singuleto, 2H), 1.24 (singuleto, 10H) e 0.84 ppm (triplete, 3H) (ver Figura 4.5A e [36]). A combinação deste catião com os polioxometalatos de Keggin levou a alterações no espectros obtidos de RMN de ^1H .

Assim, o espectro do polioxoanião de Co^{II} , composto **7** (Figura 4.5C), apresenta sinais estreitos localizados a 11.55 ppm (singuleto) e a 8.05 ppm (duplete), relativos aos prótons aromáticos. Observa-se deste modo, a deslocação para campo baixo do sinal relativo aos prótons do anel, quando comparados com o espectro do catião Omim^+ (ver Figura 4.5A e [36]), o que se deve à presença do polioxometalato. Este desvio para campo baixo afeta também o sinal referente ao substituinte metilo (a 4.50 ppm) e os picos devidos ao substituinte octilo: 4.92 (singuleto, 2H), 2.3 (singuleto, 2H), 1.50 (triplete, 8H), 1.37 (singuleto, 2H) e 0.85 (singuleto, 3H).

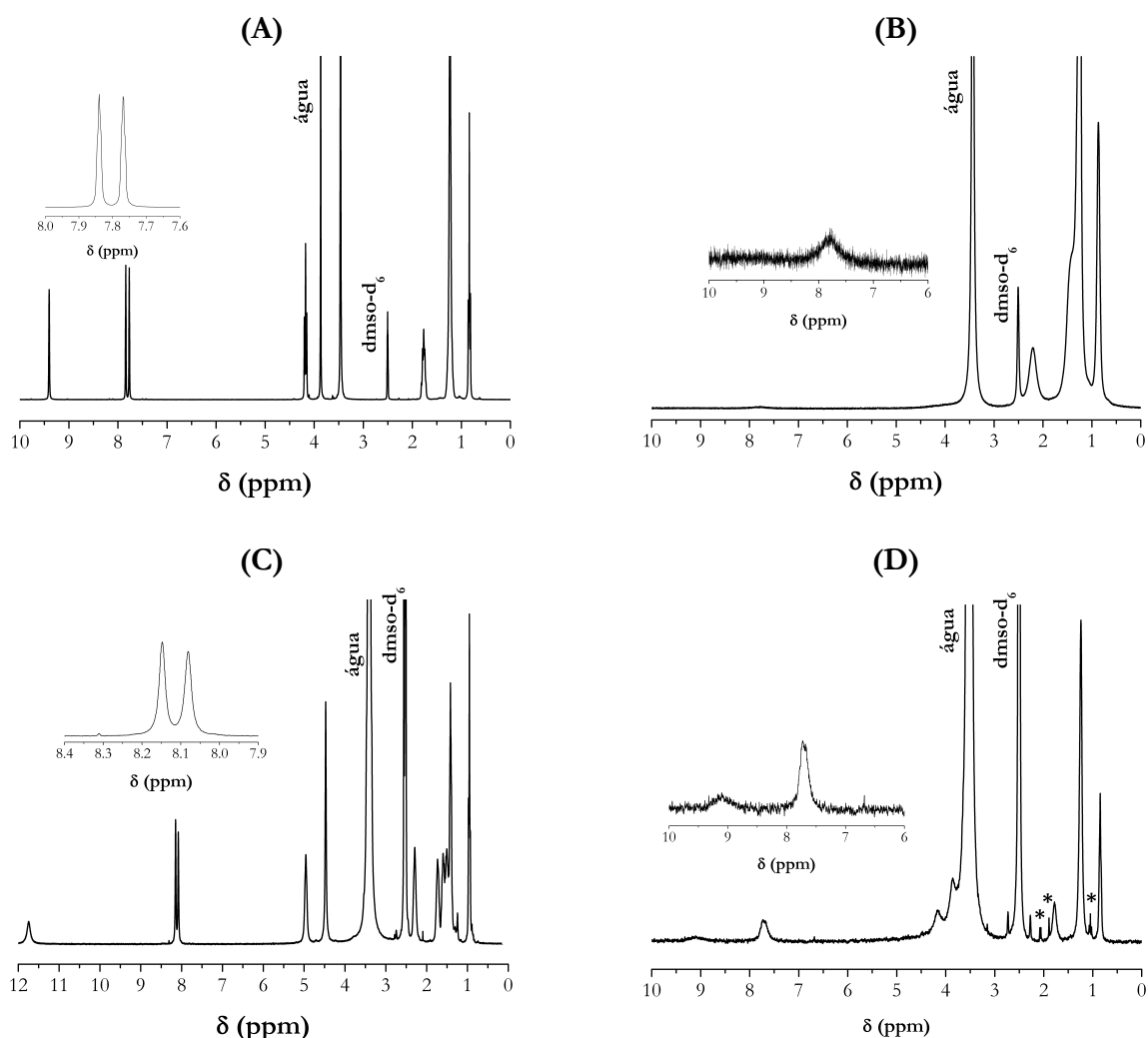


Figura 4.5. – Espectros de RMN de ^1H em dmsO-d_6 de (A) OmimBr , (B) $(\text{Omim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (**6**); (C) $(\text{Omim})_4\text{H}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})) \cdot \text{H}_2\text{O}$, (**7**); (D) $(\text{Omim})_4[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})) \cdot \text{H}_2\text{O}$, (**8**). (*) denota impurezas devidas ao solvente.

Quando se passa para os espectros dos metais trivalentes, relativos aos compostos **6** e **8** (Figura 4.5B e D), observa-se um alargamento notório dos picos devidos à presença de elementos paramagnéticos com estados electrónicos não degenerados [37], tal como discutido em 2.3.1. Este alargamento nota-se particularmente nos sinais relativos aos prótons do anel aromático, com bandas largas e, em alguns casos, pouco discerníveis. Observa-se ainda, e tal como já indicado em 2.3.1, que o centro de Mn^{III} induz um alargamento dos picos menor do que o observado para o centro

paramagnético de Fe^{III} . Deste modo, o espectro do composto **8**, relativo ao polioxoanião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ apresenta bandas a 1.87 (2H), 1.23 (10H) e 0.85 (3H), ao passo que o espectro do polioxoanião de Fe apresenta picos largos a 2.20 (2H), 1.23 (10H) e 0.87 (3H). Em ambos os casos, estes picos estão atribuídos a grupos metilenos do substituinte octilo. No espectro de **8**, podem-se ainda observar dois picos parcialmente cobertos pela banda da água e situados a 4.23 (do substituinte metilo) e 3.80 (atribuído ao grupo $-\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$) e ainda as bandas relativas aos prótons aromáticos, localizadas a 7.85 e 9.05 ppm, ao passo que no espectro de **6**, apenas a banda larga localizada a 7.88 ppm se encontra visível.

4.2.2 Estabilidade térmica

Na Figura 4.6 estão apresentadas as análises termogravimétricas efetuadas aos compostos **6** a **8**.

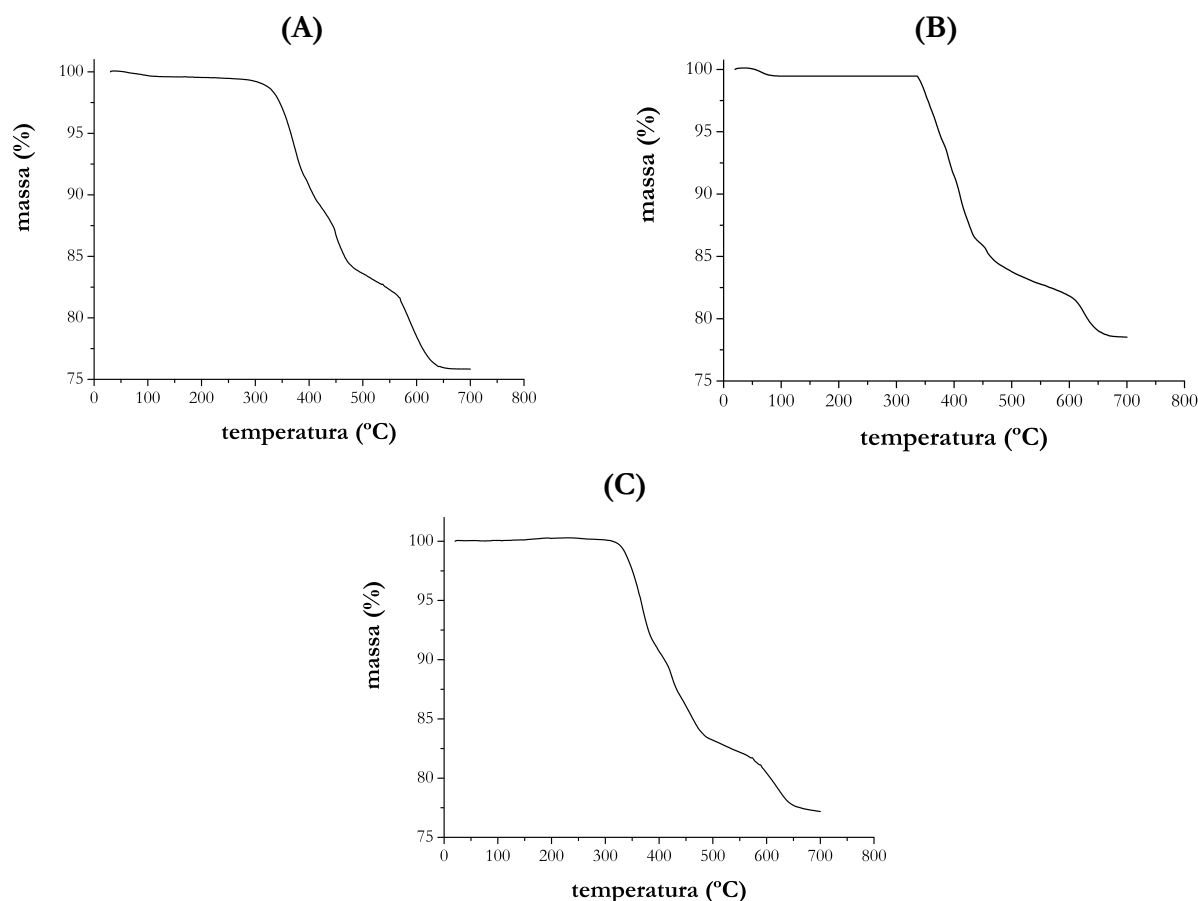


Figura 4.6. – Termogramas dos compostos (A) $(\text{Omim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, (**6**); (C) $(\text{Omim})_4\text{H}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})) \cdot \text{H}_2\text{O}]$, (**7**); (D) $(\text{Omim})_4[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O}))]$, (**8**)

Como se pode observar na Figura 4.6, os termogramas dos compostos **6** e **7** indicam a perda de 0.40-0.60% de massa até aos 120 °C, que corresponde à perda de uma molécula de água. No total, observou-se perdas de massa de 24.21%, 21.53 e 24.34%, respetivamente, para os compostos **6**, **7** e **8**, e correspondentes à perda de quatro catiões Omim^+ por composto. A evolução da

decomposição térmica destes compostos encontra-se apresentada na Figura 4.6. De acordo com os termogramas obtidos, o catião Omim⁺ inicia a sua decomposição a 350 °C. A decomposição deste catião decorre em vários passos, e está dada por terminada acima dos 600 °C, com o aparecimento dos óxidos correspondentes, tal como discutido mais à frente.

Para estudar a decomposição do anião de Keggin presente nos materiais **6** a **8**, colocou-se cada um deles numa mufla, dentro de um cadinho de porcelana, e fez-se o aquecimento até aos 600 °C, tendo-se recolhido uma amostra a cada 25 °C, para a qual se registou o espectro de absorção de infravermelho. Estes resultados estão apresentados na Figura 4.7.

Tal como já acontecia com os compostos correspondentes contendo o catião Bmim⁺ (ver Capt. 2.2.3 e 2.3.3), também nos compostos com Omim⁺ se observa o aparecimento de uma banda localizada a 1078 cm⁻¹ a 300 °C. Esta banda, associada ao alongamento assimétrico da ligação P – O da estrutura de Keggin completa [PW₁₂O₄₀]³⁻, sugere a conversão neste polioxotungstato do heteropolianião [PW₁₁O₃₉M(H₂O)]ⁿ⁻, M = Fe^{III}, Mn^{III} e n = 4; Co^{II} e n = 5. À medida que se vai aumentando a temperatura, vai-se observando o crescimento desta banda e a diminuição das bandas indicativas da presença de um heteropolianião mono-substituído – localizadas a 1063, 1058 e 1090 cm⁻¹ para os polioxoaniões de Fe^{III}, Co^{II} e Mn^{III}, respetivamente –, indicando a conversão dos aniões de partida em [PW₁₂O₄₀]³⁻. Este processo dá-se por concluído a 375 °C, quando já só se observa uma única banda relativa à ligação P – O, localizada a 1078 cm⁻¹. Ao mesmo tempo que se observam estas alterações na bandas relativas à ligação P – O, observam-se também o desaparecimento das bandas entre 700 e 750 cm⁻¹ e atribuídas à ligação M–O–W (M = Fe^{III}, Co^{II}, Mn^{III}).

Para além disto, e tal como já mencionado para **5** (ver Capt. 2.3.3), observa-se um passo adicional na decomposição do composto contendo o anião de Mn^{III}, com uma das bandas relativas à ligação P – O a deslocar-se de 1096 para 1071 cm⁻¹ a 250 °C. Tal como avançado para o composto análogo de Bmim⁺, este deslocamento da banda relativa ao alongamento assimétrico da ligação P – O pode-se dever à saída da molécula de água diretamente coordenada ao centro de Mn^{III}, com formação do anião [PW₁₁O₃₉Mn^{III}]⁴⁻ e consequente alteração da geometria do centro Mn^{III} de octaédrico para piramidal quadrado, que já não tem distorção de Jahn-Teller. O estado fundamental deixa assim de estar degenerado, o que faz com que a banda de P – O apareça na mesma zona que os restantes aniões de Keggin mono-substituídos. O facto de as temperaturas de decomposição do anião agora observadas coincidirem com as registadas para os sais de Bmim⁺ e de tetrabutylamónio [16] leva a supor que se está perante um mecanismo de degradação térmica específico deste tipo de aniões e que, de acordo com os dados conhecidos, ocorre independentemente do tipo de catião orgânico que lhe está associado (já que este tipo de degradação térmica não se verifica para os sais de K⁺ [16]).

Do mesmo modo que já tinha acontecido com o estudo da degradação dos híbridos organo-inorgânicos contendo Bmim⁺, também neste caso não se conseguem tirar conclusões acerca do mecanismo de decomposição do catião Omim⁺. Observa-se, no entanto, o desaparecimento progressivo da banda localizada a 1164 cm⁻¹, devida a vibrações H–C–C e H–C–N do anel aromático, até à sua total ausência dos espectros recolhidos a 450 °C, o que sugere que o anel de imidazólio se decompõe até essa temperatura. A temperaturas mais elevadas, observam-se apenas bandas de intensidade muito fraca na região dos 2800-3000 cm⁻¹, sugerindo que a decomposição da entidade orgânica está praticamente completa.

Dos dados reunidos, podemos dizer que a estabilidade térmica destes compostos está em linha com o observado para os seus análogos de Bmim⁺ (compostos **2**, **4** e **5**), devido à transformação do

anião metalo-substituído na estrutura de Keggin completa $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. A alteração do catião de Bmim^+ para Omim^+ não parece, assim, trazer qualquer benefício em termos de estabilidade térmica. A comparação com outros sistemas contendo este catião e os polioxometalatos $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ [13] e $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ [14], mostra que os materiais agora preparados apresentam uma menor estabilidade térmica, fruto da degradação do polioxoanião. A comparação com outros sais de Omim^+ , também não se revela muito satisfatória. Se os haletos de Omim^+ se decompõem a temperaturas entre 186 e 235 °C [13,38], já sais como o OmimPF_6 apresentam decompõem a temperaturas de superiores a 400 °C [39]. Pode-se dizer, portanto, que os compostos agora apresentados possuem uma estabilidade térmica semelhante às dos compostos encontrados na literatura.

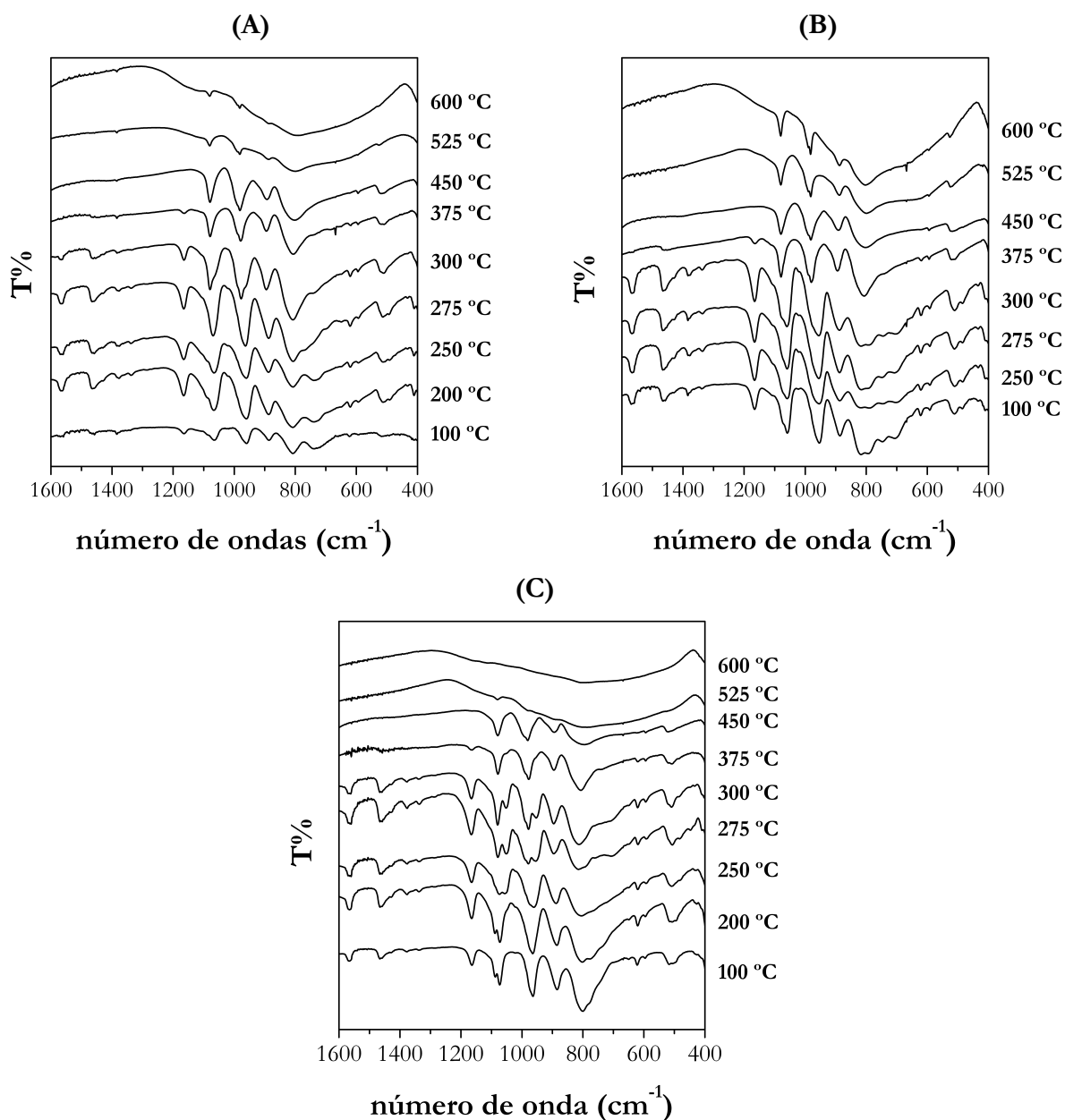


Figura 4.7. – Espectros de infravermelho do compostos (A) $(\text{Omim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]$ (6), (B) $(\text{Omim})_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]$ e (C) $(\text{Omim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]$ aquecidos a diferentes temperaturas.

4.3 Conclusões

A combinação do catião 3-metil-1-octilimidazólio com os polioxometalatos $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$ e Mn^{III} e $n = 4$; $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ e $n = 5$), a um pH entre 5 e 5.5, levou sempre à obtenção de compostos do tipo $(\text{Omim})_4\text{H}_x[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]$, $\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$, Mn^{III} e $x = 0$; $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ e $x = 1$.

Apesar dos procedimentos experimentais utilizados com o catião Bmim^+ se manterem na preparação dos compostos **6** a **8**, observaram-se algumas diferenças nos produtos obtidos. Assim, a combinação do catião orgânico Omim^+ com o polioxoanião de Fe deu apenas origem à espécie monomérica, não se tendo nunca conseguido obter a espécie dimérica $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe})_2\text{O}]^{10-}$. Este resultado vem reforçar a hipótese de que o contra-catião possa ter um papel a desempenhar no isolamento da espécie dimérica de uma solução aquosa contendo ambas as espécies, monomérica e dimérica, em equilíbrio. Do pouco que se conhece da literatura, e tal como indicado em 4.1, a capacidade de isolar a espécie dimérica pode estar relacionada com o tamanho dos catiões utilizados. A literatura indica apenas a existência de um outro catião cuja combinação com o anião de Keggin $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ não produz a espécie dimérica, o sal de tetrabutylamónio [1], para além do composto **7** agora preparado.

Os compostos aqui apresentados não diferem muito do híbridos orgânico/inorgânicos obtidos por associação com o catião Bmim^+ . O perfil de decomposição térmica observado para os compostos **6** a **8** assemelha-se ao perfil de decomposição térmica encontrado para os compostos análogos contendo o catião Bmim^+ . Deste modo, voltou-se a observar temperaturas de decomposição térmica da ordem dos 275 °C, para os compostos **6** e **7** e de 250 °C para o composto **8**, devido à transformação dos aniões de Keggin preparados na estrutura completa $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. Os dados agora recolhidos apontam para que o mecanismo de decomposição destes aniões decorra independentemente do catião utilizado.

Do acima exposto, resulta que este estudo serviu, sobretudo, para confirmar comportamentos observados a propósito dos compostos **1** a **5**. As vantagens da preparação deste composto em relação aos seus análogos de Bmim^+ vão, por isso, situar-se sobretudo nas diferentes solubilidades em solventes mais apolares como o clorofórmio, podendo constituir uma alternativa aos compostos **1** a **5** em áreas como a catálise ou a eletroquímica, em que propriedades como a solubilidade desempenham um papel importante na escolha dos materiais.

4.4 Bibliografia

- [1] L.I. Kuznetsova, L.G. Detusheva, M.A. Fedotov, V.A. Likholobov, Catalytic properties of heteropoly complexes containing Fe(III) ions in benzene oxidation by hydrogen peroxide, J. Mol. Catal. A Chem. 111 (1996) 81–90.
- [2] M.M.Q. Simões, C.M.M. Conceição, J.A.F. Gamelas, P.M.D.N. Domingues, A.M. V. Cavaleiro, J.A.S. Cavaleiro, et al., Keggin-type polyoxotungstates as catalysts in the oxidation

- of cyclohexane by dilute aqueous hydrogen peroxide, *J. Mol. Catal. A Chem.* 144 (1999) 461–468.
- [3] C. Pichon, A. Dolbecq, P. Mialane, J. Marrot, E. Rivière, M. Goral, et al., Fe₂ and Fe₄ clusters encapsulated in vacant polyoxotungstates: hydrothermal synthesis, magnetic and electrochemical properties, and DFT calculations., *Chem. - Eur. J.* 14 (2008) 3189–99.
 - [4] F. Zonnevillje, C.M. Tourné, G.F. Tourné, Preparation and characterization of iron (III)-and rhodium (III)-containing heteropolytungstates. Identification of novel oxo-bridged iron (III) dimers, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2751–2757.
 - [5] F.M. Santos, P. Brandão, V. Félix, M.R.M. Domingues, J.S. Amaral, V.S. Amaral, et al., Organic-inorganic hybrid materials based on iron(III)-polyoxotungstates and 1-butyl-3-methylimidazolium cations., *Dalt. Trans.* 41 (2012) 12145–12155.
 - [6] A.W.A. Mariotti, J. Xie, B.F. Abrahams, A.M. Bond, A.G. Wedd, Synthesis and voltammetry of [bmim]₄[α -S₂W₁₈O₆₂] and related compounds: rapid precipitation and dissolution of reduced surface films, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 2530–2540.
 - [7] A. Chaumont, G. Wipff, Ion aggregation in concentrated aqueous and methanol solutions of polyoxometallates Keggin anions: the effect of counterions investigated by molecular dynamics simulations., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6940–53.
 - [8] A. Chaumont, G. Wipff, Interactions between Keggin anions in water: the higher their charge, the higher their condensation? A simulation study, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2013) 1835–1853.
 - [9] I. López-Martin, E. Burello, P.N. Davey, K.R. Seddon, G. Rothenberg, Anion and cation effects on imidazolium salt melting points: a descriptor modelling study., *ChemPhysChem.* 8 (2007) 690–695.
 - [10] T. Singh, A. Kumar, Aggregation behavior of ionic liquids in aqueous solutions: effect of alkyl chain length, cations, and anions., *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 7843–7851.
 - [11] C. Jungnickel, J. Łuczak, J. Ranke, J.F. Fernández, A. Müller, J. Thöming, Micelle formation of imidazolium ionic liquids in aqueous solution, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 316 (2008) 278–284.
 - [12] J. Łuczak, J. Hupka, J. Thöming, C. Jungnickel, Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 329 (2008) 125–133.
 - [13] D. Tao, X. Yan-Qing, C. Fa-Wang, C. Ying-Nan, H. Chang-Wen, 1-Methyl-3-octylimidazolium polyoxomolybdate ionic liquid with low melting point and high stability: preparation and photocatalytic activity, *Chem. Res. Chin. Univ.* 27 (2011) 177–180.
 - [14] T. Dong, J. Du, M. Cao, C. Hu, The electrochemical properties of 12-molybdophosphoric acid modified ionic liquid carbon paste electrode, *J. Clust. Sci.* 21 (2010) 155–162.

- [15] C. Rocchiccioli-Deltcheff, R. Thouvenot, Complexes métalliques des hétéropolyanions α - $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{n-}$ ($\text{X} = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}; \text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{VI}}$): étude des modifications structurales du ligand au moyen de la spectrométrie de vibration, *J. Chem. Res.* (1977) 546–554.
- [16] J.A.F. Gamelas, F.A.R.S. Couto, M.C.N. Trovão, A.M. V. Cavaleiro, J.A.S. Cavaleiro, J.D. Pedrosa de Jesús, Investigation of the thermal decomposition of some metal-substituted Keggin tungstophosphates, *Thermochim. Acta.* 326 (1999) 165–173.
- [17] B.J.S. Johnson, A. Stein, Surface modification of mesoporous, macroporous, and amorphous silica with catalytically active polyoxometalate clusters, *Inorg. Chem.* 40 (2001) 801–808.
- [18] O.A. Kholdeeva, M.P. Vanina, M.N. Timofeeva, R.I. Maksimovskaya, T.A. Trubitsina, M.S. Melgunov, et al., Co-containing polyoxometalate-based heterogeneous catalysts for the selective aerobic oxidation of aldehydes under ambient conditions, *J. Catal.* 226 (2004) 363–371.
- [19] A.C.E.M. Gonçalves de Sousa, Polioxotungstos: Aplicações na Oxidação Catalítica de Compostos Orgânicos com H_2O_2 , Universidade de Aveiro, 2005.
- [20] M.S.S. Balula, I.C.M.S. Santos, J.A.F. Gamelas, A.M. V. Cavaleiro, N. Binsted, W. Schlindwein, Structural studies of Keggin-type polyoxotungstates by extended X-ray absorption fine structure spectroscopy, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 1027–1038.
- [21] J.A.F. Gamelas, A.M. V. Cavaleiro, C. Freire, B. de Castro, Synthesis and characterisation of polyoxotungstate compounds with complex copper and cobalt cations, *J. Coord. Chem.* 54 (2001) 35–51.
- [22] G. Izzet, E. Ishow, J. Delaire, C. Afonso, J.-C. Tabet, A. Proust, Photochemical activation of an azido manganese-monosubstituted Keggin polyoxometalate: on the road to a Mn(V)-nitrido derivative., *Inorg. Chem.* 48 (2009) 11865–11870.
- [23] J.A.F. Gamelas, M.R. Soares, A. Ferreira, A.M. V. Cavaleiro, Polymorphism in tetra-butylammonium salts of Keggin-type polyoxotungstates, *Inorg. Chim. Acta.* 342 (2003) 16–22.
- [24] M.S.S. Balula, J.A.F. Gamelas, H.M. Carapuça, A.M. V. Cavaleiro, W. Schlindwein, Electrochemical behaviour of first row transition metal substituted polyoxotungstates: a comparative study in acetonitrile, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4 (2004) 619–628.
- [25] W.-L. Chen, B.-W. Chen, H.-Q. Tan, Y.-G. Li, Y.-H. Wang, E. Wang, Ionothermal syntheses of three transition-metal-containing polyoxotungstate hybrids exhibiting the photocatalytic and electrocatalytic properties, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 310–321.
- [26] H.-C. Chang, J.-C. Jiang, C.-Y. Chang, J.-C. Su, C.-H. Hung, Y.-C. Liou, et al., Structural organization in aqueous solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium halides: a high-pressure infrared spectroscopic Study on ionic liquids, *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 4351–4356.
- [27] R. Holomb, A. Martinelli, I. Albinsson, J.C. Lassègues, P. Johansson, P. Jacobsson, Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ($[\text{bmim}][\text{BF}_4]$), *J. Raman. Spectrosc.* 39 (2008) 793–805.

- [28] J. Shi, P. Wu, F. Yan, Further investigation of the intermolecular interactions and component distributions in a [Bmim][BF₄]-based polystyrene composite membranes using two-dimensional correlation infrared spectroscopy, *Langmuir*. 26 (2010) 11427–11434.
- [29] M. Ammam, J. Fransaer, Ionic liquid–heteropolyacid: synthesis, characterization, and supercapacitor study of films deposited by electrophoresis, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A14–A21.
- [30] A.C. Estrada, I.C.M.S. Santos, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, A.M. V. Cavaleiro, Silica supported transition metal substituted polyoxotungstates: novel heterogeneous catalysts in oxidative transformations with hydrogen peroxide, *App. Catal. A Gen.* 392 (2011) 28–35.
- [31] T.J.R. Weakley, Heteropolyanions containing two different heteroatoms. Part III. Cobalto(II)undecatungstophosphate and related anions, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (1973) 341–344.
- [32] J.A.F. Gamelas, D.V. Evtuguin, A.P. Esculcas, Transition metal substituted polyoxometalates supported on amine-functionalized silica, *Trans. Met. Chem.* 32 (2007) 1061–1067.
- [33] C.M. Tourné, G.F. Tourné, S.A. Malik, T.J.R. Weakley, Triheteropolyanions containing copper(II), manganese(II), or manganese(III), *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 3875–3890.
- [34] D.M. Kurtz Jr., Oxo- and hydroxo-bridged diiron complexes: a chemical perspective on a biological unit, *Chem. Rev.* 90 (1990) 585–606.
- [35] D.M. Sherman, N. Vergo, Optical spectrum, site occupancy, and oxidation state of Mn in montmorillonite, *Am. Miner.* 73 (1988) 140–144.
- [36] J. Vitz, T. Erdmenger, C. Haensch, U.S. Schubert, Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids, *Green Chem.* 11 (2009) 417–424.
- [37] T.L. Jorris, M. Kozik, N. Casañ-Pastor, P.J. Domaille, R.G. Finke, W.K. Miller, et al., Effects of paramagnetic and diamagnetic transition-metal monosubstitutions on ¹⁸³W and ³¹P NMR spectra for Keggin and Wells-Dawson heteropolytungstate derivatives. Correlations and corrections. ¹⁸³W NMR two-dimensional wherein Xⁿ⁺ = Si⁴⁺ and P⁵⁺, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 7402–7408.
- [38] I.H.J. Arellano, J.G. Guarino, F.U. Paredes, S.D. Arco, Thermal stability and moisture uptake of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide, *J. Therm. Anal. Calorim.* 103 (2010) 725–730.
- [39] B. Wu, R.G. Reddy, R.D. Rogers, Novel ionic liquid thermal storage for solar thermal electric power systems, in: *Proceedings Solar Forum*, American Society of Mechanical Engineers, 2001: pp. 445–452.

CAPÍTULO 5 – Preparação de Líquidos Iônicos contendo Polioxotungstatos



5.1 Introdução

De acordo com Plechkova e Seddon [1], o estudo dos líquidos iónicos (ILs) começou em 1914 com Paul Walden, que descreveu as propriedades físicas do nitrato de etilamónio, (EtNH₃)NO₃ (p.f. de 13-14 °C), obtido por neutralização da etilamina com ácido nítrico concentrado. Após um certo número de publicações, Wilkes e Zaworotko publicam, em 1992, a preparação e caracterização de um conjunto de líquidos iónicos com o catião 1-etil-3-metilimidazólio (Emim⁺) e uma gama de aniões, como o NO₃⁻, NO₂⁻, BF₄⁻, CH₃CO₂⁻ ou SO₄²⁻ [2]. Ao mesmo tempo, Cooper e O'Sullivan apresentam a síntese dos líquidos iónicos (Emim)CF₃SO₃ e (Emim)CH₃SO₃ [3]. Desde então, tem-se assistido ao aparecimento de uma grande diversidade de ILs, por combinação criteriosa de catiões e aniões [1].

Como já referido, considera-se hoje um líquido iónico como um composto iónico com um ponto de fusão baixo, preferencialmente à temperatura ambiente, estando os 100 °C aceites como a temperatura máxima a que um sal se pode fundir para se chamar de líquido iónico [1,4].

Sabe-se hoje que a energia de rede de um composto iónico está associada ao seu ponto de fusão: um composto com ponto de fusão elevado tem uma energia de rede elevada. Seguindo o mesmo raciocínio, um composto líquido à temperatura ambiente terá uma baixa energia de rede. Para compostos simples, podemos estimar o valor da energia de rede através da equação de Kapustinskii (Equação 4.1), que mostra que, para iões esféricos ou aproximadamente esféricos, a energia de rede varia diretamente com a carga das espécies iónicas do composto e diminui com o aumento do raio iónico das espécies catiónica e aniónica [5,6]:

$$U_L [\text{J mol}^{-1}] = K \cdot \frac{\nu \cdot |z^+| \cdot |z^-|}{r^+ + r^-} \cdot \left(1 - \frac{d}{r^+ + r^-}\right) \quad (\text{Equação 4.1})$$

com

$$K = 1.214 \times 10^4 \text{ J m mol}^{-1}$$

$$d = 3.45 \times 10^{-11} \text{ m}$$

ν = número de iões presentes na fórmula do composto

z^+ e z^- = carga do catião e do anião, respetivamente

r^+ e r^- = raio do catião e do anião em massa para raio de coordenação 6, respetivamente

Daqui resulta que, numa primeira aproximação, para obtermos um IL, convém que as espécies iónicas intervenientes tenham cargas o mais baixas possível e de que pelo menos uma das espécies iónicas presentes tenha um raio iónico grande, de modo a baixar o ponto de fusão o mais possível [1]. Também de acordo com esta equação, a introdução num composto de um ião divalente ou com

uma carga superior, leva a um aumento considerável da energia de rede e portanto, do ponto de fusão, devido ao aumento do módulo da carga e do eventual aumento do número de íons presentes na fórmula do composto. Explica-se deste modo, que a grande maioria dos ILs conhecidos se obtenham a partir de íons monovalentes, existindo ainda a possibilidade de preparação de líquidos iônicos a partir de espécies iônicas divalentes, ou mesmo trivalentes. No entanto, à medida que se aumenta a carga, tanto mais difícil se torna de obter um composto com um ponto de fusão baixo.

A introdução de espécies orgânicas carregadas, no “composto” faz com que a energia de rede baixe, resultado do aumento do tamanho da partícula introduzida, facilitando assim a preparação de líquidos iônicos. A título de exemplo, as principais classes conhecidas destes compostos contêm como catiões, 1,3-dialquilimidazólio, guanidínio substituídos, tetraalquilamônio, *N*-alquilpiridínio, tetraalquilfosfônio, entre outros [1,4,7]. Mais concretamente, catiões com baixa simetria e com, pelo menos, uma cadeia substituinte longa.

Nos últimos anos, vários autores têm focado o efeito da simetria no abaixamento do ponto de fusão, em íons pertencentes aos grupos de catiões 1,3-dialquilimidazólio, amônio, pirrolidínio e fosfônio [4]. Sabe-se que íons mais simétricos levam a um empacotamento mais eficiente na rede cristalina e por conseguinte, a um ponto de fusão maior. Do mesmo modo, a introdução de íons de menor simetria na rede cristalina, origina uma distorção da rede devida a um empacotamento menos eficiente das espécies, o que se traduz numa diminuição da energia de rede e portanto, uma diminuição do ponto de fusão [4]. Seddon observou que compostos contendo o catião 1-butilpiridínio possuíam um ponto de fusão maior do que os seus análogos com o catião Emim⁺ [8]. Do mesmo modo, a presença de catiões com maior simetria como o 1,3-dimetilimidazólio e o 1,3-dietilimidazólio, por substituição dos catiões como o Bmim⁺ ou Emim⁺, levam a um aumento do ponto de fusão [9]. McFarlane *et al.* observou o este tipo de comportamento em sais contendo íons amônio e pirrolidínio [10] e, mais recentemente, Seddon *et al.* encontraram o mesmo tipo de comportamento para compostos contendo íons tri-hexil(alquil)fosfônio [1].

No entanto, a existência de poucos elementos de simetria não chega para que se verifique um abaixamento do ponto de fusão. Várias experiências efetuadas com catiões *N,N*-dialquilimidazólio vieram mostrar que existe um ponto a partir do qual um aumento da cadeia lateral corresponde a um aumento do ponto de fusão [4,11,12]. Cálculos teóricos efetuados para a série *N*-alquil-1-metilimidazólio indicaram os 12 Å como o comprimento máximo em que se observa um abaixamento do ponto de fusão com o aumento da cadeia (a que corresponde ao catião Omim⁺). A partir deste comprimento, as interações de van der Waals começam a sobrepor-se ao efeito de quebra de simetria, levando a um aumento do ponto de fusão [4,13]. Também para o catião tri-hexil(alquil)fosfônio se observa o mesmo comportamento, com a predominância das forças de van der Waals sobre o efeito de quebra de simetria a dar-se para o cadeias iguais ou superiores a 14 carbonos [1].

Apesar da sua baixa relação carga/raio [14], não se encontram muitos ILs contendo polioxometalatos na literatura. Os compostos com polioxoaniões que aparecem indicados como possuindo um ponto de fusão abaixo dos 100 °C estão sumariados na Tabela 5.1. Encontram-se publicadas as sínteses de um certo número de compostos contendo estes aniões e catiões do tipo *N,N*-dialquilimidazólio [15–41], mas só o (C₁₂H₂₃N₂)₂[W₆O₁₉] (p.f. de 82 °C) se pode considerar um IL [40]. Por um lado, tal pode dever-se à carga destes aniões. Os polioxoaniões com carga mais baixa, os aniões de Lindquist, [M₆O₁₉]²⁻ (M = Mo, W), ainda assim possuem uma carga de -2, seguindo-se os aniões de Keggin de fórmula [PM₁₂O₄₀]³⁻, M = Mo, W. Rickert *et al.* chama ainda a atenção de que o anião de Lindquist possui um raio inferior ao do anião de Keggin (4.3 contra 5.5

Å), o que indica uma maior densidade de carga por parte do anião de Lindquist e portanto, uma maior dificuldade em formar ILs [42]. No entanto, a existência ILs contendo o anião $[W_6O_{19}]^{2-}$ com contra-catiões de fosfônio e imidazólio está descrita na literatura (Tabela 5.1).

Por outro lado, a dificuldade em formar ILs pode estar na escolha do contra-catião. Dadas as carga e dimensões dos polioxoaniões, a estratégia de síntese de ILs deve passar pela escolha de contra-catiões de baixa simetria e com pelo menos uma cadeia substituinte longa, o que sugere a utilização de surfactantes catiónicos. No entanto, convém ter em conta que uma cadeia lateral demasiado longa não levará à formação de um IL. A título de exemplo, podem-se considerar os compostos obtidos por precipitação de um polioxometalato com um surfactante que se conhecem na literatura [42–55].

Olhando para a Tabela 5.1, todos os compostos conhecidos apresentam catiões propícios à preparação de líquidos iónicos, com a excepção dos líquidos iónicos com polioxoaniões do tipo $[TiW_{11}O_{39}M]^{n-}$ $M = Zn^{II}, Cr^{III}, Fe^{III}, Mn^{III}$, ou $[Ln(TiW_{11}O_{39})_2]^{13-}$ ($Ln = La, Ce, Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Tm, Yb$) [56]. Neste caso, os autores obtiveram óleos contendo cerca de 10% de água e que perdem o seu carácter líquido por desidratação [56].

Tabela 5.1. – Líquidos iónicos contendo polioxometalatos encontrados na literatura

Grupo catiónico	Composto	Ponto fusão (°C)	Ref.
Inorgânico	$Na_{13}[La(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot 40H_2O$	-20	[56]
	$Na_{13}[Ce(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot 33H_2O$	-10	
	$Na_{13}[Pr(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot 36H_2O$	-20	
	$Na_{13}[Sm(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot 40H_2O$	-17	
	$Na_{13}[Gd(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot 27H_2O$	-08	
	$Na_{13}[Dy(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot 29H_2O$	-08	
	$Na_{13}[Er(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot 39H_2O$	-12	
	$Na_{13}[Tm(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot 33H_2O$	-13	
	$Na_{13}[Yb(TiW_{11}O_{39})_2] \cdot 44H_2O$	-06	
	$Na_5[TiW_{11}O_{39}Cr^{III}] \cdot 30H_2O$	-12	
	$Na_5[TiW_{11}O_{39}Mn^{III}] \cdot 30H_2O$	-20	
	$Na_5[TiW_{11}O_{39}Fe^{III}] \cdot 34H_2O$	-16	
	$Na_6[TiW_{11}O_{39}Zn^{II}] \cdot 27H_2O$	-16	
Amónio	$\{[(CH_3)(C_{18}H_{37})N][(CH_2CH_2O)_nH][(CH_2CH_2O)_mH]\}_x H_{(3-x)}[PW_{12}O_{40}]$ ($m + n = 15$), $x \sim 2.0$	-35	[51]
Fosfónio	$[(C_4H_9)_3P(C_{14}H_{29})_2][W_6O_{19}]$	55	[42]
	$[(C_4H_9)_3P(C_{14}H_{29})_2]H_2[PW_{11}VO_{40}]$	81	[57]
	$[(C_6H_{13})_3P(C_{14}H_{29})_2][W_6O_{19}]$	-45	[42,52]
	$[(C_6H_{13})_3P(C_{14}H_{29})_2][EuW_{10}O_{36}]$	<25	[53]
	$[(C_6H_{13})_3P(C_{14}H_{29})_2][TbW_{10}O_{36}]$	<25	[53]
	$[(C_6H_{13})_3P(C_{14}H_{29})_2][Ce^{IV}W_{10}O_{36}]$		[54]
	$[(C_6H_{13})_3P(C_{14}H_{29})_2][PW_{12}O_{40}]$	65	[42,52]
Guanidínio	$(THDG)_3[PW_{12}O_{40}]$	91	[55]
	$(TODG)_3[PW_{12}O_{40}]$	73	
Imidazólio	$(C_{12}H_{23}N_2)_2[W_6O_{19}]$	82	[40]

THDG = N,N,N',N'-tetrahexil-N'',N''-dimetilguanidínio⁺; TODG = N,N,N',N'-tetraoctil-N'',N''-dimetilguanidínio⁺

De entre os catiões utilizados, o conjunto de catiões denominado de tetraalquilfosfônio, têm vindo a revelar-se de especial interesse, não só por formar líquidos iónicos por combinação com uma grande variedade de aniões [7,58–60], como também permitir a preparação de líquidos iónicos por reação com vários tipos de polioxometalatos (Tabela 5.1) [42,52–54,57]. Em particular, o catião tri-hexiltetradecilfosfônio (THTP⁺), de fórmula C₃₂H₆₈P⁺ e representado na Figura 5.1, deu origem a líquidos iónicos não só com aniões divalentes e trivalentes – [W₆O₁₉]²⁻ e [PW₁₂O₄₀]³⁻ –, como também com aniões com cargas muito superiores, nomeadamente aniões do tipo [LnW₁₀O₃₆]ⁿ⁻ (Ln = Ce^{IV} e n = 8; Ln = Eu^{III}, Tb^{III} e n = 9) [53,54]. De referir que para os lantanopolioxometalatos os autores não apresentaram os valores das análises elementares, pelo que não se pode confirmar a fórmula indicada. Tal tem uma importância ainda maior se considerarmos que estes compostos fundem a uma temperatura inferior à observada para o híbrido análogo de Keggin, apesar de possuírem uma carga três vezes superior à do anião de Keggin.

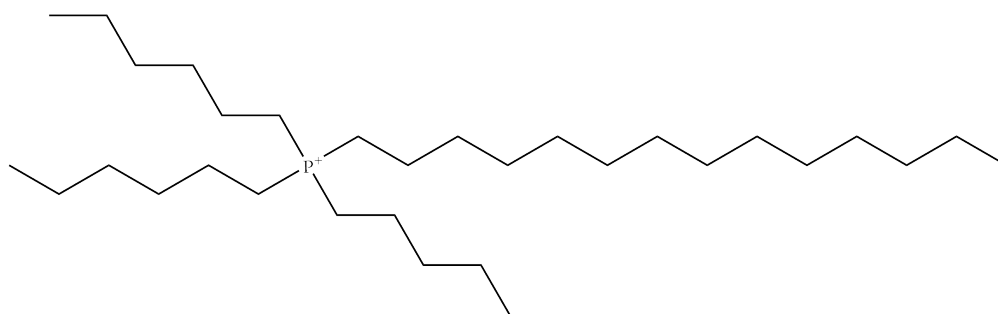


Figura 5.1. – Representação esquemática do catião tri-hexiltetradecilfosfônio (THTP⁺).

No seguimento do trabalho anterior, com os polioxometalatos do Keggin, de fórmula [PW₁₁O₃₉M'(H₂O)]ⁿ⁻, (M = Fe^{III}, Mn^{III} e n = 4; M = Co^{II} e n = 5), relata-se neste capítulo, as sínteses efectuadas por combinação de cada um dos aniões acima indicados com o catião THTP⁺, a caracterização efetuada aos materiais obtidos e os resultados da colocação destes compostos em elétrodos de carbono vítreo.

5.2 Síntese e caracterização dos líquidos iónicos obtidos com polioxotungstatos monossubstituídos do tipo Keggin (M = Fe^{III}, Mn^{III} e Co^{II})

As sínteses efetuadas envolvem a adição de uma solução metanólica de THTPBr a uma solução aquosa contendo os polioxotungstatos PW₁₁Fe, PW₁₁Co e PW₁₁Mn, seguida de agitação durante uma hora e posterior separação da fase aquosa. Aquando da adição da fase orgânica à fase aquosa, observa-se a formação de duas fases, uma das quais correspondente ao líquido iónico THTPBr e com uma coloração amarelada. À medida que se processa a agitação, observa-se uma mudança de cor desta fase, indicativa da transferência do heteropolianião da fase água/metanol para o líquido iónico. No final do período de agitação, os líquidos iónicos obtidos apresentam uma coloração

castanha, violeta e avermelhada, reveladora da presença dos polioxoanions de Fe^{III} , Co^{II} e Mn^{III} , respectivamente (Figura 5.2). A separação destes compostos ocorre por decantação, após o depósito dos materiais preparados no fundo do vaso reacional. Segue-se a lavagem dos compostos com metanol, e evaporação deste solvente a 60 °C, até se obter um peso constante, de modo a eliminar qualquer resquício de solvente que possa ter ficado. Os compostos assim isolados apresentam como fórmulas $(\text{THTP})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]$ (**9**), $(\text{THTP})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]$ (**10**), e $(\text{THTP})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})]$ (**11**).

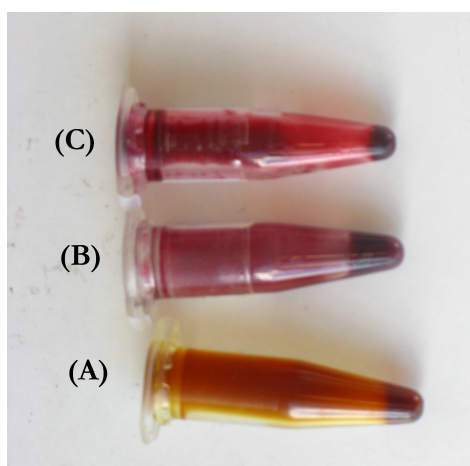


Figura 5.2. – Amostras dos compostos (A) $(\text{THTP})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]$ (**9**), (B) $(\text{THTP})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]$ (**10**), e (C) $(\text{THTP})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})]$ (**11**).

Tal como nos compostos **1** e **6**, o composto **9** também se preparou a partir de uma solução aquosa do anião a pH 5.5. No entanto, as análises espectroscópicas e térmicas efetuadas não forneceram nenhum indício da presença do polioxoanion dimérico $[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe})_2\text{O}]^{10-}$, reforçando a ideia de que o tipo de catião adicionado à reação tem um papel importante a desempenhar nos processos de equilíbrio que se verificam entre a espécie dimérica e a espécie monomérica de Fe. Este comportamento já se havia observado para os catiões de tetrabutilamónio [61,62] e 3-metil-1-octilimidazólio (Capítulo 3) e difere do observado para os catiões de tetrametilamónio [61,63] e de Bmim^+ (Capítulo 2 e [64]), que dão origem, nas mesmas condições experimentais, à espécie dimérica.

5.2.1 Caracterização dos compostos

Os espectros de infravermelho em modo ATR (refletância total atenuada) obtidos para os compostos **9** a **11** apresentam bandas indicativas da presença do anião mono-substituído de Keggin $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$, Co^{II} e Mn^{III}), situadas entre 600 e 1100 cm^{-1} , [61,62,64,65], do contra-catão orgânico, THTP^+ , localizadas entre 2800-3000 cm^{-1} , a 1464 cm^{-1} e ainda entre 500-600 cm^{-1} [66]. Em nenhum caso se observou qualquer banda indicativa da presença de água de hidratação nos compostos (Figura 5.3 e Tabela 5.2).

Tabela 5.2. – Principais bandas dos espectros de absorção de infravermelho (em modo ATR) dos líquidos iônicos (THTP)₄[PW₁₁O₃₉Fe(H₂O)] (9), (THTP)₅[PW₁₁O₃₉Co(H₂O)] (10) e (THTP)₄[PW₁₁O₃₉Mn^{III}(H₂O)] (11), bem como do composto THTPBr para comparação.

Número de Onda / cm ⁻¹				Vibração
THTP ⁺	(9)	(10)	(11)	
2954 (med)	2953 (med)	2952 (med)	2952 (med)	$\nu_{as}(\text{C-H})$ da cadeia alifática
2923 (F)	2923 (F)	2923 (mF)	2923 (F)	
2854 (med)	2854 (med)	2853 (F)	2854 (med)	$\nu_s(\text{C-H})$ da cadeia alifática
1464 (med)	1465 (med)	1464 (med)	1463 (med)	$\delta(\text{H-C-H})$ da cadeia alifática
	1063 (F)	1055 (F)	1096 (omb) 1071 (F)	$\nu_{as}(\text{P-O}_d)$
	955 (F)	951 (F)	952 (mF)	$\nu_{as}(\text{W-O}_d)$
	881 (F)	881 (mF)	882 (mF)	$\nu_{as}(\text{W-O}_b\text{-W})$
	805 (mF)	812 (mF)	804 (mF)	$\nu_{as}(\text{W-O}_c\text{-W})$
	722 (f)	749 (med) 715 (med)	720 (F)	$\nu_{as}(\text{W-O-M})$, M = Fe ^{III} , Co ^{II} ou Mn ^{III}
632 (med)	632 (med)	633 (F)	633 (med)	$\nu_{as}(\text{P-C})$
532 (mF)	523 (mF)	521 (mF)	527 (mF)	

mF = muito Forte, F = Forte; med = médio; omb = ombro

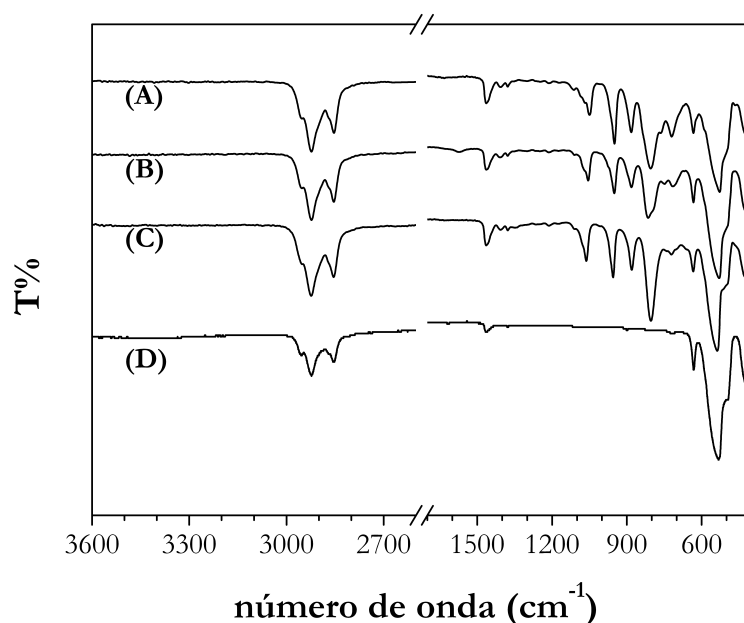


Figura 5.3. – Espectros de infravermelho em modo ATR de (A) (THTP)₄[PW₁₁O₃₉Fe^{III}(H₂O)] (9); (B) (THTP)₅[(PW₁₁O₃₉Co^{II}(H₂O)], (10); (C) (THTP)₄[(PW₁₁O₃₉Mn^{III}(H₂O)], (11) e (D) THTPBr.

As bandas relativas ao catião orgânico não apresentam quaisquer alterações tanto em termos de posicionamento como em termos de intensidade relativa, o que indicia uma fraca interação com os polioxoaniões. Todas as bandas encontradas acima dos 1400 cm⁻¹ devem-se a vibrações C – H, tal como indicado na Tabela 5.2. Deste modo observaram-se as bandas relativas à frequência de

alongamento das ligações C – H entre 2853 e 2955 cm^{-1} e ainda uma vibração que se atribuiu à vibração de deformação H–C–H e que se encontra localizada a 1464 cm^{-1} . A banda a 532 cm^{-1} corresponde à ligação C–P. Curiosamente, não se observaram bandas entre os 1100 e os 1400 cm^{-1} , devidas a vibrações de deformação H–C–C [22,67–71] o que se pressupõe que se deva à técnica utilizada, já que este fenómeno também se observou nos espectros dos sais de brometo (Tabela 5.2 e Figura 5.3) e cloreto [72] do catião THTP⁺.

As bandas observadas entre 700 e 1000 cm^{-1} estão dentro do esperado para polianiões Keggin e correspondem às várias vibrações W – O [35,61–63,65,73–77]. As bandas relativas à vibração P – O dos compostos **9** e **10** aparecem a 1063 e 1055 cm^{-1} , indicando, tal como esperado a presença dos heteropolianiões de Fe^{III} [61,62,64,65] e Co^{II} [62,75–77]. No caso do composto **11**, observou-se um ombro a 1096 cm^{-1} e uma banda localizada a 1071 cm^{-1} , indicativas da presença de um centro de Mn^{III} (Tabela 2.8 e [78,79]). Deste modo, o modo de ATR não parece alterar o posicionamento das bandas relativas aos polioxometalatos.

Os espectros de infravermelho obtidos com pastilha de KBr confirmam a análise efetuada para todos os compostos (Figura 5.4). No que diz respeito às bandas referentes ao catião orgânico, observaram-se bandas entre 2700 e 2900 cm^{-1} e entre 1100 e 1500 cm^{-1} (correspondentes a ligações C – H) e um conjunto de bandas entre 1200 e 1400 cm^{-1} atribuídas a ligações H–C–C; a banda a 532 cm^{-1} desapareceu e apareceu uma banda localizada a 670 cm^{-1} , devida à ligação C – P [80]. No que diz respeito às bandas devidas à presença dos heteropolianiões de Keggin, os compostos **9** a **11** apresentam as bandas esperadas para POMs do tipo $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^{n-}$ (M = Fe^{III} e n = 4; M = Co^{II} e n = 5), não se tendo observado diferenças de maior entre a localização das bandas destas estruturas aniónicas, tal como medidas por ATR ou por pastilha de KBr (Tabela 5.3).

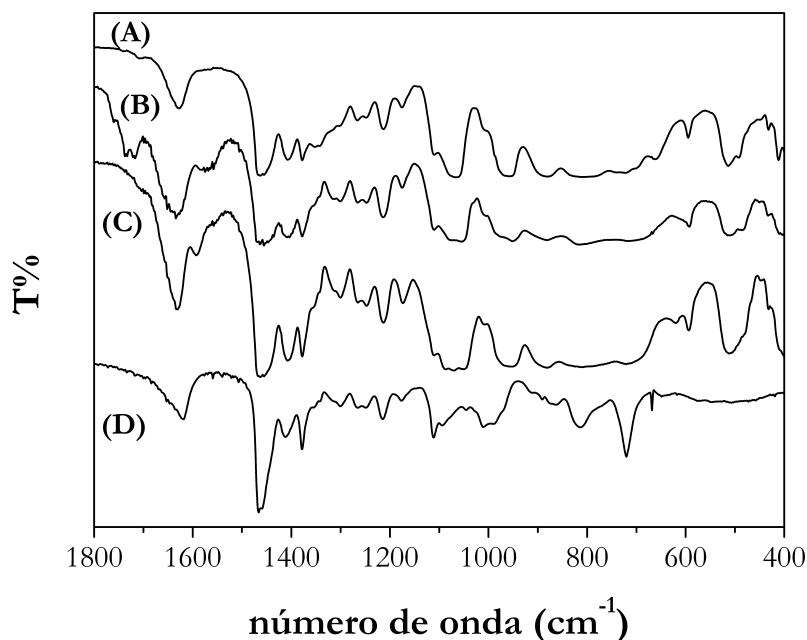


Figura 5.4. – Espectros de infravermelho obtidos por deposição de uma pequena quantidade de composto sobre pastilha de KBr. (A) $(\text{THTP})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]$, (**9**); (B) $(\text{THTP})_5[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}))]$, (**10**); (C) $(\text{THTP})_4[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O}))]$, (**11**) e (D) THTPBr.

Tabela 5.3. – Comparação da posição das bandas de infravermelho dos compostos (9) a (11), tal como obtidas por ATR e através de pastilhas de KBr.

		ν_{as} (P-O _d)	ν_{as} (W-O _d)	ν_{as} (W-O _b -W)	ν_{as} (W-O _c -W)	ν_{as} (W-O-M), M = Fe ^{III} , Co ^{II} ou Mn ^{III}
(9)	ATR	1063 (F)	955 (F)	881 (F)	805 (mF)	722 (f)
	KBr	1065 (F)	957 (F)	880 (F)		741 (F), 722 (med)
(10)	ATR	1055 (F)	951 (F)	881 (mF)	812 (mF)	749 (med), 715 (med)
	KBr	1073, 1055 (F)	951 (F)	881 (F)	815 (F)	745 (F), 728 (med)
(11)	ATR	1096 (omb)	949 (mF)	882 (mF)	804 (mF)	720 (F)
		1071 (F)				
	KBr	1091 (F)	955 (mF)	881 (mF)	812 (mF)	715 (F)
		1073 (F)				

A Figura 5.5 apresenta os espectros de ressonância magnética nuclear do ¹H obtidos, em dmso-d₆, para os compostos **9** a **11** (Figura 5.5B-D), bem como para o brometo de tri-hexildecilfosfónio (Figura 5.5A). O espectro do THTPBr (Figura 5.5A) apresenta sinais, todos eles multipletos, com centro a 0.85 ppm (correspondentes aos CH₃), 1.23 e 1.35 ppm (devido aos grupos intermédios CH₂) e 2.19 ppm (devido aos prótons do grupo PCH₂) [81]. A substituição do anião brometo por um polioxoanião do tipo [PW₁₁O₃₉M(H₂O)]ⁿ⁻ (M = Co^{II} e n = 5; M = Fe^{III}, Mn^{III} e n = 4) levou a alterações mais ou pronunciadas nos espectros de RMN de ¹H.

Assim, se os sinais observados para o composto **10** se mantêm praticamente inalterados, tanto em termos de largura de banda como de posição, a introdução de aniões contendo centros paramagnéticos de Fe^{III} e Mn^{III} leva ao aumento da largura da banda dos picos observados (Figura 5.5B e Figura 5.5D, respetivamente). O maior aumento da largura de banda observou-se no espectro do composto **9**, contendo o núcleo de Fe^{III}, com picos largos centrados a 0.85 e 1.20 ppm (com um ombro localizado a 1.35 ppm) e ainda um pico largo pouco definido a 2.20 ppm. O espectro do composto **11**, observa-se que o pico localizado a 2.20 se encontra melhor definido do que no espectro de **9** e observa-se já dois picos, com centro a 1.19 ppm e 1.37 ppm.

Como já indicado em 2.3.2, o alargamento de sinal observado nos espectros de ¹H de RMN está relacionada com o estado electrónico fundamental dos elementos paramagnéticos em questão [82]. Os iões de Fe³⁺ e Mn³⁺, que possuem um estado electrónico não degenerado (respetivamente, ⁶A_{1g} e ⁵E_g, que devido a distorção de Jahn-Teller passa a ⁵B₁), dariam assim origem a espectros com sinais mais largos do que os observados para o composto de Co^{II} (com um estado electrónico degenerado) e com o composto de Mn^{III} a apresentar um alargamento de sinal menor do que o observado para o composto contendo o centro de Fe^{III} [82]. Os espectros aqui apresentados estão, portanto, de acordo com o que se conhece na literatura sobre o efeito devido á presença destes metais em análises de ressonância magnética.

Observou-se ainda, em todos os espectros, um pico largo centrado a 3.5 e relativo à presença de água. Como não se observou a existência de água por outras técnicas, nomeadamente por espectroscopia de ATR-FTIR e por análise térmica, a água que se observa agora advém de uma contaminação do solvente utilizado.

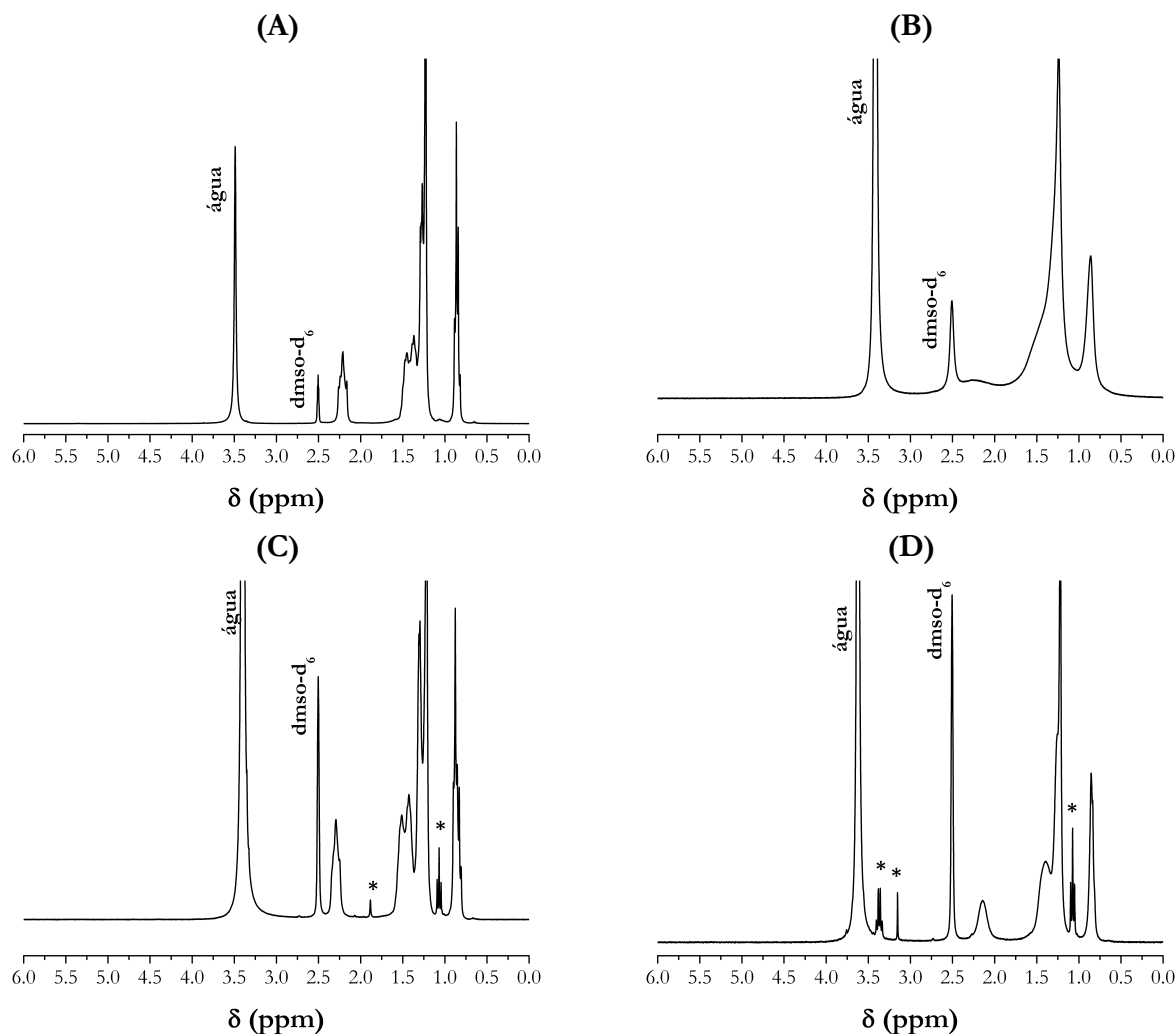


Figura 5.5. – Espectros de ressonância magnética de ^1H em dmsO-d_6 , referentes a (A) THTPBr , (B) $(\text{THTP})_4[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O}))]$ (9), (C) $(\text{THTP})_5[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}))]$, (10) e (D) $(\text{THTP})_4[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O}))]$, (11). (*) indica uma impureza contida no tubo.

No caso das análises efetuadas para o núcleo de ^{31}P , observou-se, invariavelmente e no intervalo entre +500 ppm e -100 ppm, um único pico, centrado a 34.3 ppm, em linha com o que se conhece para outros sais de fosfônio em dmsO-d_6 [83,84] e noutros solventes, como dimetilformamida [42], clorofórmio [58,85] ou acetonitrilo [86]. Em conjunto, os espectros obtidos permitiram confirmar a presença do catião orgânico THTP^+ .

Em nenhum caso se encontrou qualquer sinal relativo à presença de polioxometalatos no intervalo analisado. A presença de núcleos paramagnéticos de Fe^{III} e Mn^{III} nos polioxometalatos $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^{n-}$ (M = metal de transição) faz com que a banda referente ao P não se observe devido ao alargamento e/ou deslocamento do sinal. Kuznetsova *et al.* observaram que o espectro de ^{31}P do polioxoanião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ em D_2O não apresenta nenhum sinal, e associaram esta ausência ao paramagnetismo do catião Fe^{3+} [61]. Do mesmo modo, Izzet *et al.* indicam que os polioxoaniões de $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}]^{4-}$ podem originar sinais tão largos que se tornam indetectáveis [78]. No que diz respeito ao anião de Co, sabe-se da literatura, que o polioxoanião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}]^{5-}$ apresenta uma banda localizada a +450 ppm (em D_2O) [82,87] e entre +285 e 335 ppm em

acetonitrilo [75]. Este desvio da posição do sinal deve-se à presença do centro paramagnético na estrutura do polioxoanião. Jorris *et al.*, tinham já anteriormente observado, em espectros de ^{31}P para polioxoaniões do tipo $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{M}(\text{D}_2\text{O})]^{n-}$ ($\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}$; Co^{II} ; Ni^{II} ; Mn^{II} e $n = 8$; $\text{M} = \text{Mn}^{\text{III}}$ e $n = 7$), que apesar de estes espectros apresentarem dois sinais relativos aos dois átomos de P presentes na estrutura de Dawson mono-substituída, o sinal do P presente na metade do polianião $[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{M}(\text{D}_2\text{O})]^{n-}$ que contém o núcleo paramagnético se encontra extremamente desviado quando comparado com a metade do polianião que não contém o núcleo paramagnético. Para os complexos de $\alpha_2\text{-}[\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Co}(\text{D}_2\text{O})]^{8-}$ (+250 ppm para o P mais próximo do centro de Co^{II} e -23.7 ppm para o P mais afastado) [82].

Como em todas as medições se utilizaram soluções próximas da saturação, o não aparecimento de qualquer sinal relativo à presença dos polioxoaniões presentes em solução pode dever-se não só à presença de elementos paramagnéticos, como à eventual baixa concentração do anião nas soluções medidas.

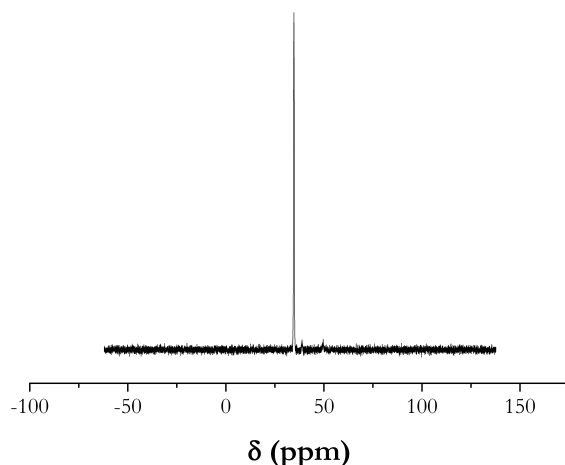


Figura 5.6. – Espectro de ^{31}P do composto $(\text{THTP})_5[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}))]$, (10), medido em dmsd-d_6 .

O estudo do sinal eletroquímico do composto **9** permitiu a identificação do polioxometalato. Este estudo fez-se por deposição de uma gota de uma solução de CH_2Cl_2 de concentração 3 mM contendo o composto estudado num elétrodo de grafite vítreo previamente limpo, submetendo-se de seguida o elétrodo a uma temperatura de 80 °C durante 8h, de modo a evaporar todo e qualquer resquício de diclorometano que pudesse ficar.

A pH 2.0, conseguem-se observar por voltametria cíclica (Figura 5.7A), três pares de ondas quasi-reversíveis a potenciais negativos, que se atribuíram aos processos redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ e $\text{W}^{\text{VI}}/\text{W}^{\text{V}}$, tal como o descrito para o PW_{11}Fe em soluções aquosas ácidas [65,88]. A onda relativa ao processo redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ encontra-se a $E_{1/2} = (E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}})/2 = -272 \text{ mV}$, com $|\Delta E_p| = |E_{\text{pc}} - E_{\text{pa}}| = 61 \text{ mV}$. Os restantes picos encontram-se a $E_{1/2} = -522$ e -732 mV ($|\Delta E_p| = 74 \text{ mV}$ e 89 mV) e correspondem a processos dielectrónicos $\text{W}^{\text{VI}}/\text{W}^{\text{V}}$. Estudos efetuados por voltametria de onda quadrada (Figura 5.7B) indicaram valores de -282, -519 e -729 mV, para os processos redox $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ e $\text{W}^{\text{VI}}/\text{W}^{\text{V}}$, respetivamente. Estes valores concordam com o que se conhece na literatura para compostos contendo aniões $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ a um pH comparável [26,88–91] e indicam que, nas condições estudadas, a atividade do polioxoanião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ se mantém praticamente inalterada no composto estudado. A obtenção de valores comparáveis aos relatados na

literatura está de acordo com o que Rickert *et al.* observaram para o líquido iônico $[(C_6H_{13})_3P(C_{14}H_{29})_2][W_6O_{19}]$ [42,52], onde relatam uma influência mínima do contra-catião nos valores obtidos para o $E_{1/2}$ do isopolianião estudado.

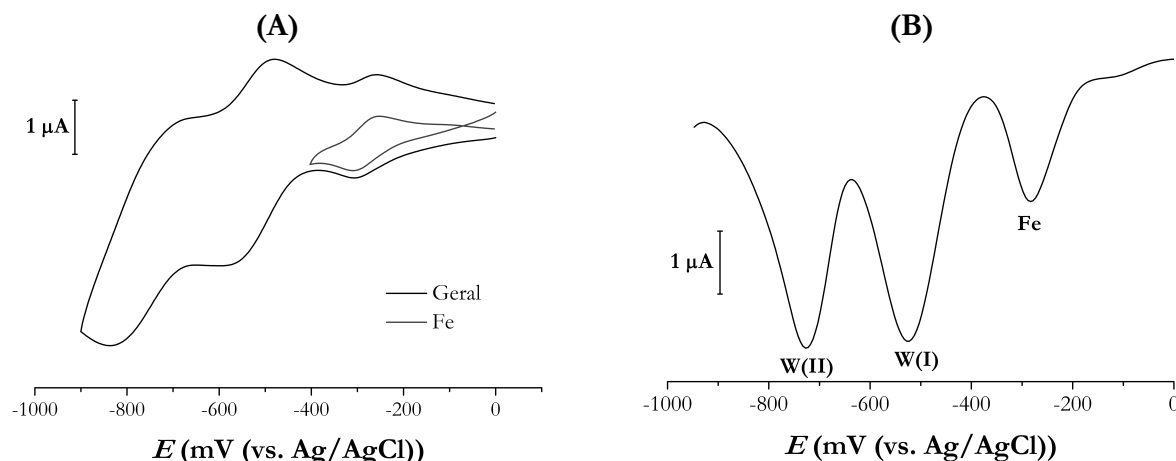


Figura 5.7. – Estudos voltamétricos relativos ao composto $(THTP)_4[PW_{11}O_{39}Fe^{III}(H_2O)]$, (9) obtidos numa solução a pH = 2.0, tamponizada com H_2SO_4/Na_2SO_4 . (A) voltametria cíclica ($v = 20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$); (B) voltametria de onda quadrada (frequência = 10 Hz).

O estudo do sinal eletroquímico com a variação da velocidade de varrimento (Figura 5.8), mostra que os sinais de E_p para o par redox Fe^{III}/Fe^{II} e o primeiro par redox W^{VI}/W^V se mantêm praticamente inalterados com o aumento da velocidade de varrimento, para velocidades entre os 10 e os 250 mV s^{-1} . O segundo par redox W^{VI}/W^V encontra-se também bem definido para velocidades até aos 100 mV s^{-1} (Figura 5.8A).

A determinação das retas do $\log(i_p)$ em função do $\log(v)$ permitiu encontrar um declive próximo de 0.5 para os pares Fe^{III}/Fe^{II} e o primeiro par W^{VI}/W^V . Este valor indica que o processo de transferência eletrónica está controlado por difusão.

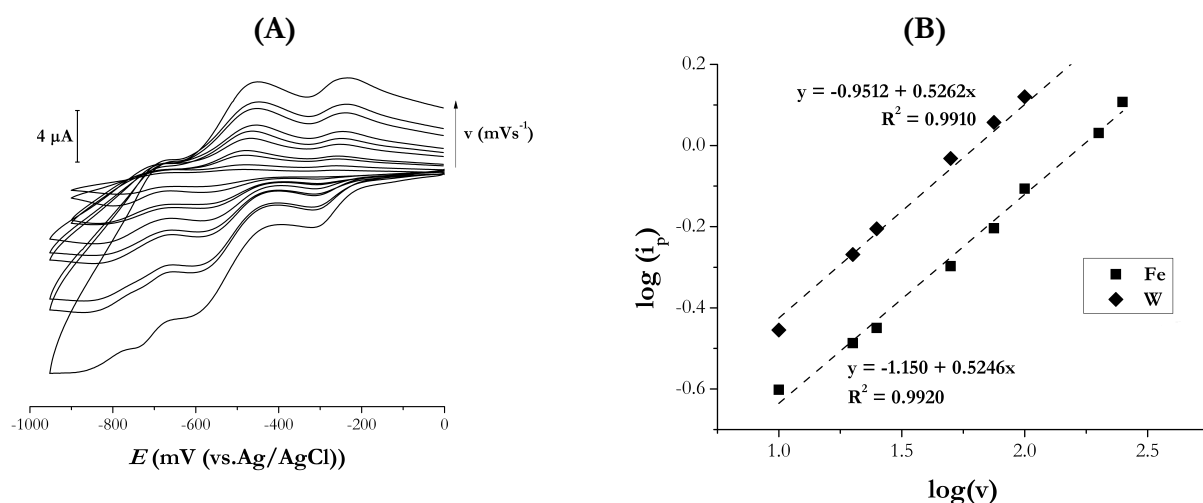


Figura 5.8. – Estudo da variação do sinal por voltametria cíclica para uma solução a pH = 2.0 contendo o composto 9. Em (A) apresentam-se os vários voltamogramas obtidos para velocidades de 5, 10, 20, 25, 50, 75, 100, 200, 250 e 500 mV s^{-1} ; Em (B) apresenta-se as rectas do $\log(i_p) = f(\log v)$ para o par redox Fe^{III}/Fe^{II} e o primeiro par redox W^{VI}/W^V para velocidades entre 10 e 100 mV s^{-1} .

A Figura 5.9 apresenta os espectros de UV/Vis referentes aos compostos **9** a **11** em metanol (linhas a cheio). Em todos os espectros obtidos, para uma concentração de 10^{-3} M, observaram-se bandas devidas à presença do heteroátomo M ($M = \text{Fe}^{\text{III}}$, Co^{II} , Mn^{III}). Assim, o espectro do composto **9** apresenta um ombro a 386 nm, devido à existência de uma transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ [64,65]; o espectro do composto **10** apresenta um conjunto de bandas entre 495 e 583 nm (Figura 5.9B), devidas à presença do centro de Co^{II} [76,77,92]; o composto **11** apresenta bandas a 491, 524 e 557 nm, relativas à presença do centro metálico de Mn^{III} [35,92–94]. Em todos os casos, as bandas encontradas para cada um dos compostos **9** a **11** estão de acordo com o que se conhece para polioxometalatos do tipo Keggin mono-substituídos. O registro dos espectros dos mesmos compostos em acetonitrilo permite observar algumas diferenças relativas às bandas dos centros metálicos de Fe^{III} , Co^{II} e Mn^{III} . Deste modo, pode-se observar o deslocamento do ombro localizado a 386 nm para 350 nm no caso do composto **9** e alterações na posição e na intensidade relativa das bandas $d-d$, dos compostos **10** e **11**.

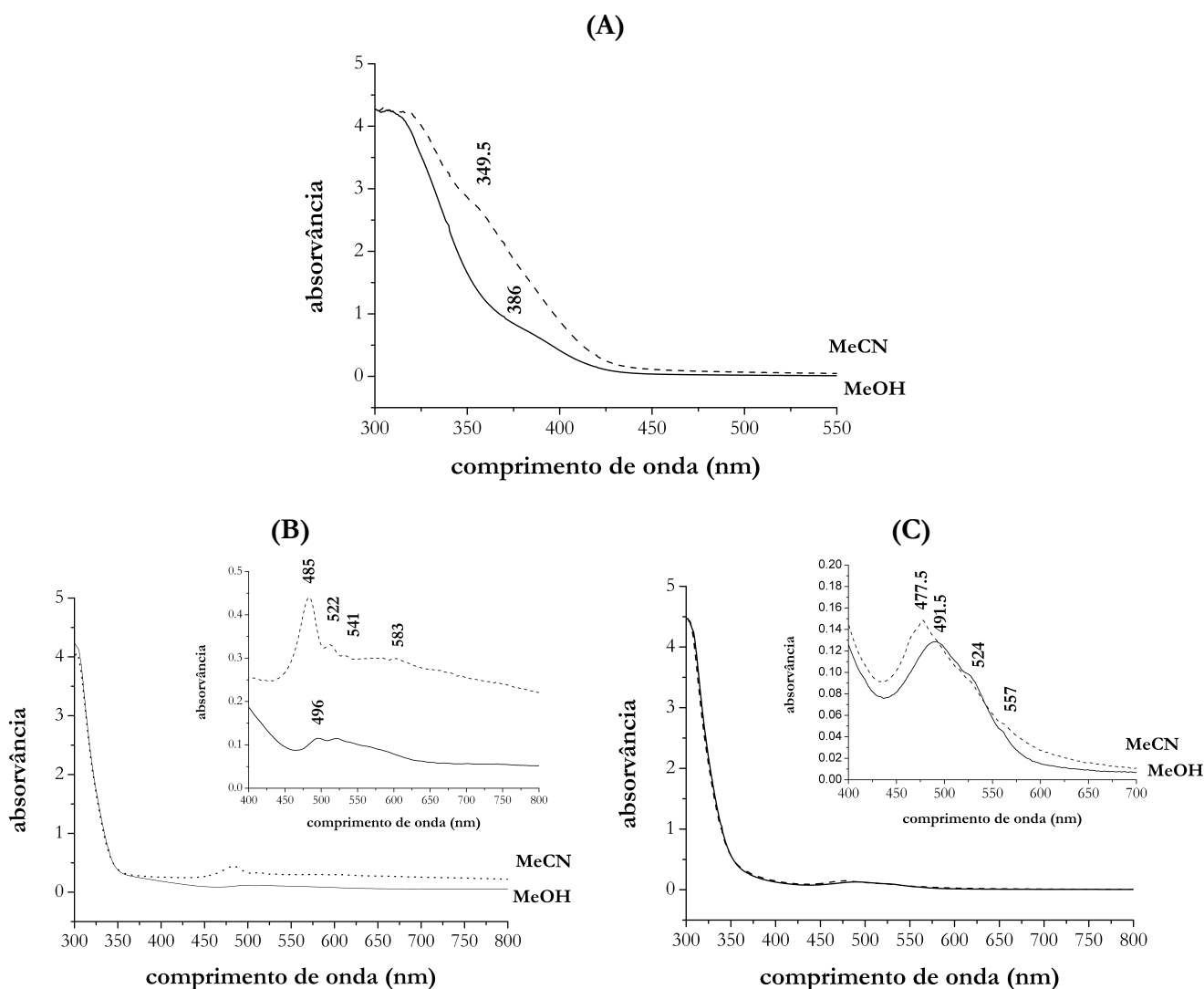


Figura 5.9. – Espectros de ultravioleta/visível dos compostos (A) $(\text{THTP})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]$, (**9**); (B) $(\text{THTP})_5[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}))]$, (**10**); (C) $(\text{THTP})_4[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O}))]$, (**11**) em metanol e acetonitrilo. $C = 1.0 \times 10^{-3}$ M.

5.2.2 Estabilidade térmica

A Figura 5.10 apresenta os resultados das análises térmicas obtidos para os compostos **9** a **11**.

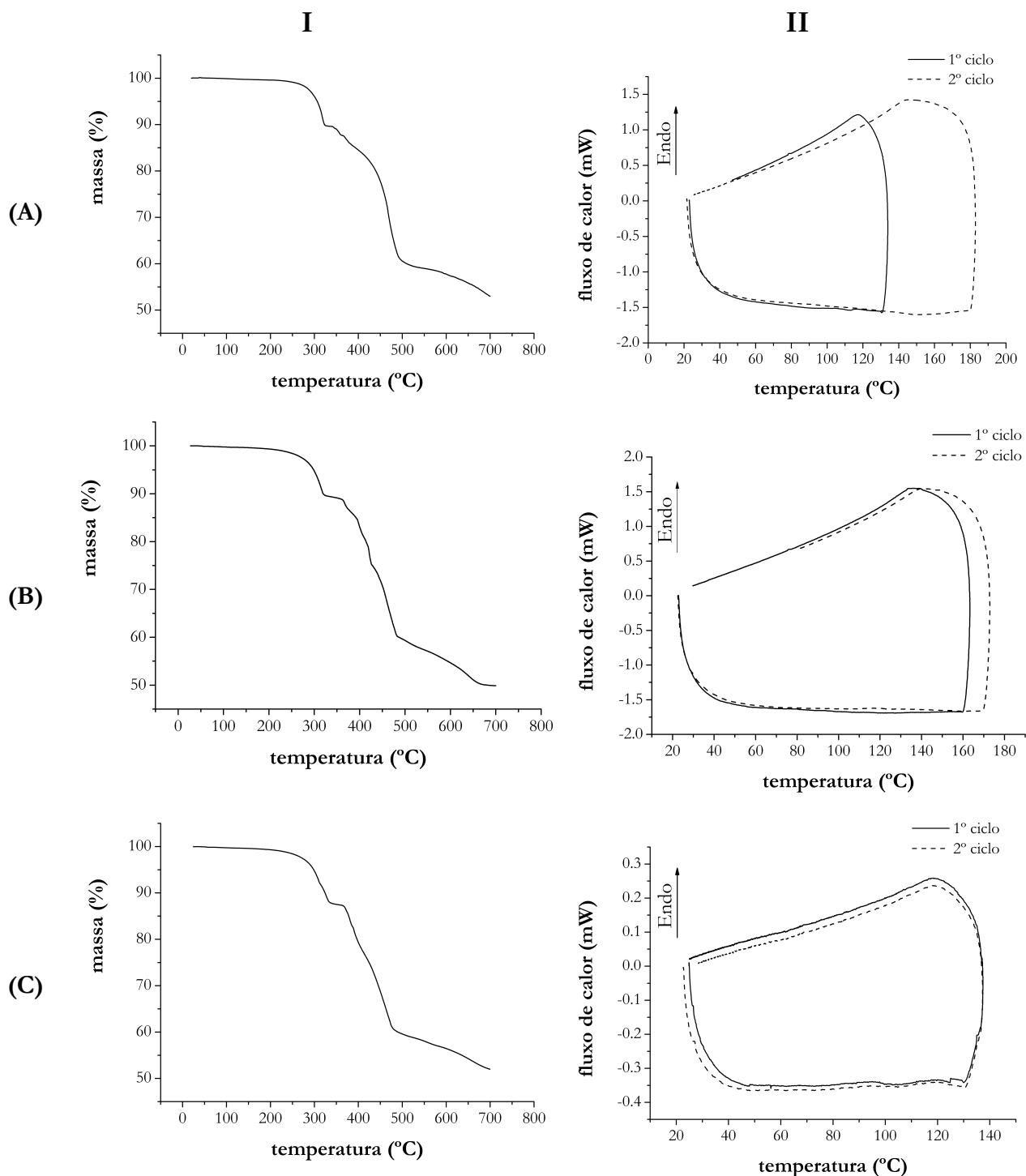


Figura 5.10. – Análises térmicas realizadas aos compostos (A) $(\text{THTP})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]$ (**9**); (B) $(\text{THTP})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]$ (**10**); (C) $(\text{THTP})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]$ (**11**). Em I, apresentam-se as análises termogravimétricas e em II, as calorimetrias diferencial de varrimento.

Em todos os casos, o total de perda de massa encontrado estava de acordo com a fórmula química proposta (perdas de massa de 46.91% para o composto **9**, 50.12% para o composto **10** e 47.96% para o composto **11**). Para além disso, não se observou em nenhum dos compostos perdas de massa a temperaturas inferiores a 150 °C, o que indica que os compostos não apresentam águas de cristalização. Para confirmação deste resultado, realizou-se ainda calorimetrias diferenciais de varrimento (DSC) à mesma velocidade que as termogravimetrias e no intervalo de temperaturas entre 25 e 150 °C, tendo-se efetuado duas medições consecutivas e em cápsula aberta para cada composto. Os resultados obtidos (Figura 5.10-II) permitem constatar que não houve perda de massa no intervalo considerado, já que em todos os casos, os dois ciclos apresentam curvas idênticas.

A primeira perda de massa (Figura 5.10-I) começa a 300 °C e deve-se à decomposição do catião orgânico. Apesar da primeira perda de massa em sais com este catião variar de acordo com o contra-catão [58–60,95], esta nunca ocorre a temperaturas inferiores a 250 °C [58,59,95], conhecendo-se mesmo compostos cuja primeira perda de massa acontece a temperaturas iguais ou superiores a 400 °C [42,59]. Na literatura existem apenas dados de termogravimetria relativos a dois compostos contendo o catião THTP⁺ e polioxometalatos: um para o composto (THTP)₂[W₆O₁₉] e o outro para o composto (THTP)₃[PW₁₂O₄₀] [42]. Para o primeiro compostos observou-se uma decomposição a 450 °C e para o segundo, o início da perda de massa ocorreu a uma temperatura de 482.5 °C. Tal indica que ambos os compostos apresentam perdas de massa a temperaturas superiores à dos compostos agora estudados. Esta observação está em linha com aquilo que se conhece para compostos contendo aniões de Keggin mono-substituídos, já que normalmente, estes compostos apresentam perdas de massa a temperaturas inferiores dos que os sais correspondentes contendo a estrutura completa do anião de Keggin.

Para observar o comportamento dos compostos preparados a baixas temperaturas, fizeram-se medições de DSC no intervalo de -100 °C a 30 °C (Figura 5.11). Os resultados obtidos indiciam que os compostos **9** e **10** têm um comportamento diferente quando submetidos a temperaturas inferiores a -20 °C, com o composto **9** a apresentar um pico típico de transição vítrea a uma temperatura de -24.6 °C ($\Delta C_p = 0.103 \text{ J g}^{-1} \text{ °C}^{-1}$) e o composto **10** a apresentar um pico largo, centrado a -25 °C, a que corresponde um processo de solidificação. No caso de composto **11**, não se observou nenhum pico nas curvas de DSC obtidas nas condições experimentais indicadas. Friedlake *et al.* [96], com base num estudo de em líquidos iónicos contendo sais de imidazólio, indicaram que nos estudos de DSC podem ocorrer uma de três situações:

1. o composto apresenta uma transição líquido/sólido bem definida, apresentando um ponto de fusão e um ponto de solidificação;
2. não existe uma transição bem definida, observando-se a formação de um vidro amorfo aquando do arrefecimento e um de um líquido no processo de aquecimento;
3. durante o arrefecimento, o líquido passa a um estado vítreo; com o aquecimento, o líquido iónico passa de vidro a um líquido sub-arrefecido que então cristaliza primeiro e só depois, e com o continuar do arrefecimento, se observa a fusão dos cristais. Este último comportamento observa-se amíúde em materiais poliméricos

Del Sesto *et al.* [59] alertou para que fatores como um diferente número de cátions necessários para o balanço de cargas ou uma diferente distribuição eletrostática dos aniões ao redor dos cátions, entre outros fatores morfológicos, poderem levar a comportamentos diferentes dos materiais quando submetidos a temperaturas baixas. Tal situação parece justificar o que se passa aqui: o diferente número de cátions encontrado para os compostos de Fe^{III} e Mn^{III} (4 cátions) e Co^{II} (5 cátions) pode perfeitamente levar a um empacotamento diferente dos cátions em torno dos polioxometalatos (de resto, tal como observado noutros compostos, como por exemplo os de Bmim^+), que no final se traduzem numa estrutura sólida diferente. A comparação com o que existe na literatura, mostra que este tipo de compostos pode, de facto, apresentar comportamentos diferentes por variação do anião. Rickert *et al.* observaram, para compostos $(\text{THTP})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ e $(\text{THTP})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ uma inconstância de comportamentos, tal como a que se observou agora. Assim, e de acordo com estes autores, o $(\text{THTP})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ apresenta um ponto de fusão a $65\text{ }^\circ\text{C}$ irreversível e o composto contendo o anião de Lindqvist apresenta apenas uma temperatura de transição vítrea a $-48\text{ }^\circ\text{C}$.

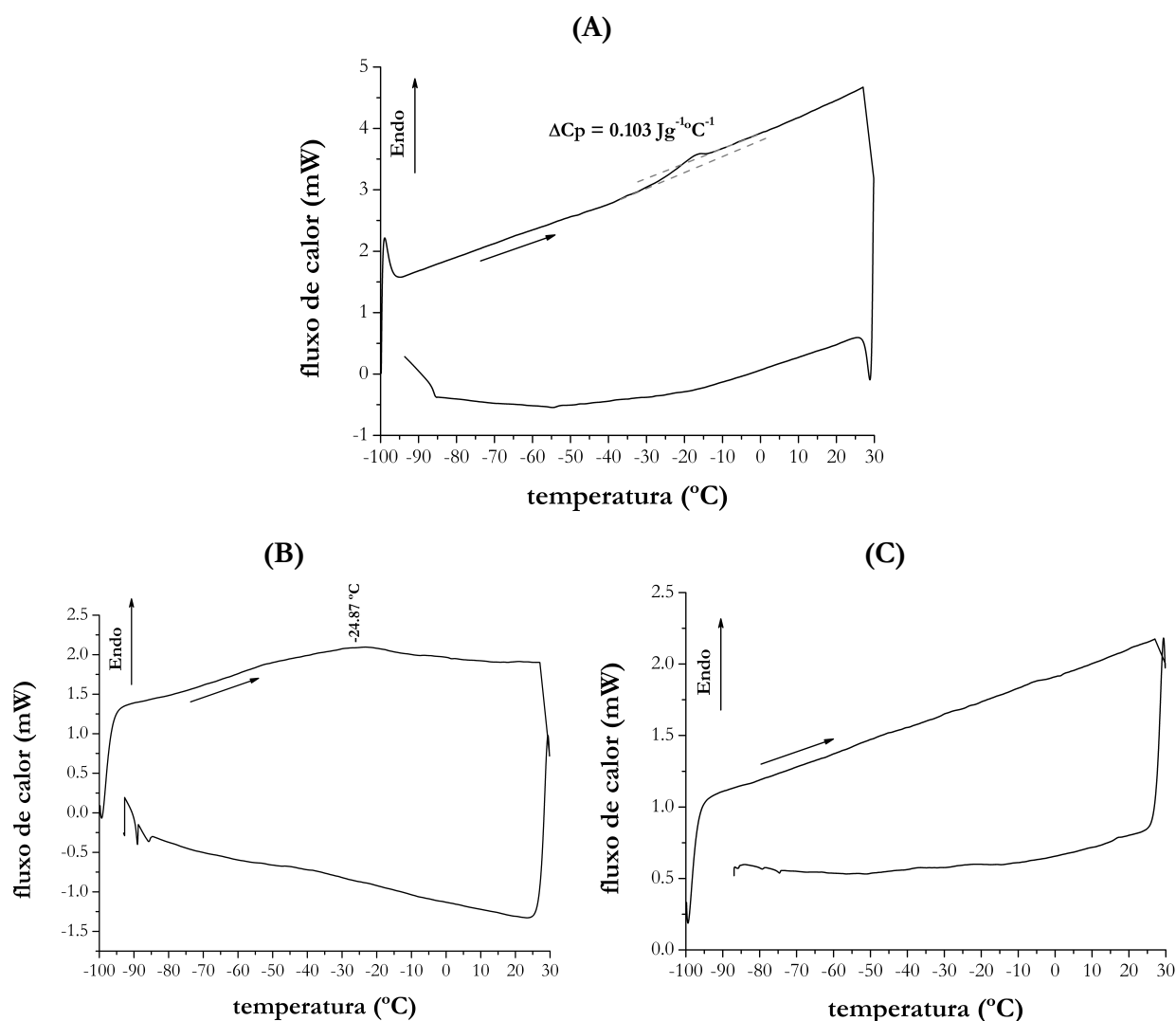


Figura 5.11. – Medições de calorimetria diferencial de varrimento realizadas a baixas temperaturas ($-100\text{ }^\circ\text{C}$ e $+30\text{ }^\circ\text{C}$) para os compostos (A) $(\text{THTP})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]$ (9); (B) $(\text{THTP})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]$ (10); (C) $(\text{THTP})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]$ (11). Velocidade de varrimento de $-10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

A análise por difração de raio-X a baixa temperatura, feita a uma velocidade de $-5^{\circ} \text{ min}^{-1}$, seguido de um tempo de estabilização de 45 min para os compostos **9** e **10** sugere que o processo de solidificação se processa de maneira diferente para estes compostos (Figura 5.12), com o composto **10** a apresentar um difratograma mais cristalino a baixas temperaturas que o composto **9**. No entanto, esta transformação observa-se a temperaturas superiores que as encontradas através das curvas de DSC (entre 0 e 25 °C), o que pode estar relacionado com as diferentes condições experimentais utilizadas.

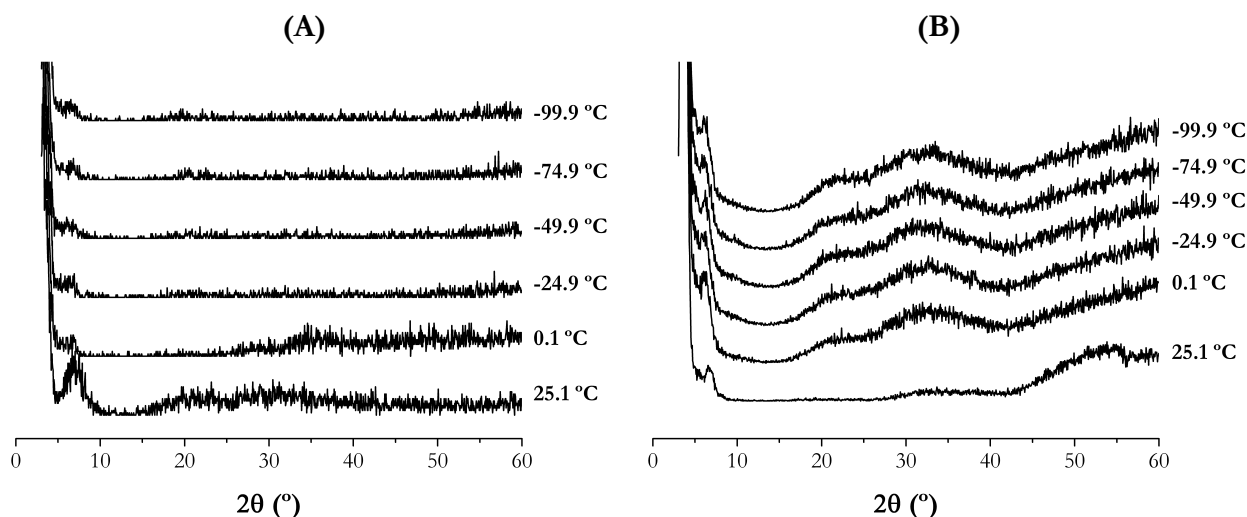


Figura 5.12. – Difratogramas de raios-X obtidos a baixas temperaturas. (A) $(\text{THTP})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]$, (**9**); (B) $(\text{THTP})_5[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}))]$, (**10**). Velocidade de arrefecimento: $5^{\circ} \text{ C min}^{-1}$.

5.3 Conclusão

Conseguiu-se preparar líquidos iônicos contendo polioxometalatos do tipo Keggin de fórmula $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{M}(\text{H}_2\text{O})]^n$, ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$ e Mn^{III} e $n = 4$; $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ e $n = 5$) por reação destes aniões com cátions THTP. Os compostos obtidos, líquidos à temperatura ambiente, possuem a estrutura de Keggin e mantiveram a estrutura do catião tetraalquilfosfônio utilizado, tal como demonstrado pelas análises de infravermelho e ressonância magnética nuclear. Estes compostos estão entre os poucos líquidos iônicos conhecidos que contêm um ião com uma carga elevada, conhecendo-se apenas um caso, para em que se conseguiu obter um líquido iônico com um anião de carga superior, aquando da utilização de polioxometalatos do tipo $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^9$, ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Eu}, \text{Tb}$).

Nas análises espectroscópicas efetuadas não se observou uma interação entre as partes orgânicas e inorgânicas, com os espetros obtidos para os compostos preparados a não evidenciarem grandes alterações em relação ao que se conhecia para os sais de haleto do catião THTP^+ .

Os resultados da análise térmica demonstram que estes compostos têm comportamentos diferentes a baixas temperaturas ($< 0^{\circ} \text{ C}$), tendo-se observado que o composto **9** vitrifica a

temperaturas inferiores a -25 °C, ao passo que no composto **10** se observa um pico largo centrado a *ca.* de -25 °C e compatível com um processo de solidificação. As análises de por difração de raio-X a baixas temperaturas vêm também elas mostrar que ambos os compostos apresentam comportamentos diferentes à medida que a temperatura baixa.

5.4 Bibliografia

- [1] N. V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123–150.
- [2] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 965–967.
- [3] E.I. Cooper, E.J.M. O’Sullivan, New, stable, ambient-temperature molten salts, in: R.J. Gale, F. Blomgren, H. Kojima (Eds.), Eighth International Molten Salts Symposium, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, 1992: pp. 386–396.
- [4] J.L. Anthony, J.F. Brennecke, J.D. Holbrey, E.J. Maginn, R.A. Mantz, R.D. Rogers, et al., Physicochemical properties of ionic liquids, in: P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), *Ionic Liquid Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003: pp. 41–126.
- [5] A.F. Kapustinskii, Lattice energy of ionic crystals, *Q. Rev. Chem. Soc.* 10 (1956) 283–294.
- [6] A.M. V. Cavaleiro, *Química Inorgânica Básica*, Universidade de Aveiro, 1997.
- [7] S.H. Handy, Room temperature ionic liquids: different classes and physical properties, *Curr. Org. Chem.* 9 (2005) 959–988.
- [8] K.R. Seddon, Room-temperature ionic liquids: neoteric solvents for clean catalysis, *Kinet. Catal.* 37 (1996) 693–697.
- [9] K.R. Seddon, Ionic liquids for clean technology, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 50 (1997) 351–356.
- [10] D.R. McFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin, M. Forsyth, High conductivity molten salts based on the imide ion, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 1271–1279.
- [11] C.M. Gordon, J.D. Holbrey, A.R. Kennedy, K.R. Seddon, Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2627–2636.
- [12] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, Tetrafluoroborates: ionic liquids and ionic liquid crystals, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (1999) 2133–2139.
- [13] I. López-Martin, E. Burello, P.N. Davey, K.R. Seddon, G. Rothenberg, Anion and cation effects on imidazolium salt melting points: a descriptor modelling study, *ChemPhysChem.* 8 (2008) 690–695.

- [14] M.T. Pope, Heteropoly and isopoly oxometalates, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [15] Z. Li, Q. Zhang, H. Liu, P. He, X. Xu, J. Li, Organic–inorganic composites based on room temperature ionic liquid and 12-phosphotungstic acid salt with high assistant catalysis and proton conductivity, *J. Power Sources*. 158 (2006) 103–109.
- [16] J.-D. Kim, S. Hayashi, T. Mori, I. Honma, Fast proton conductor under anhydrous condition synthesized from 12-phosphotungstic acid and ionic liquid, *Electrochim. Acta*. 53 (2007) 963–967.
- [17] T. Rajkumar, G. Ranga Rao, Characterization of hybrid molecular material prepared by 1-butyl 3-methyl imidazolium bromide and phosphotungstic acid, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4134–4136.
- [18] G. Ranga Rao, T. Rajkumar, B. Varghese, Synthesis and characterization of 1-butyl 3-methyl imidazolium phosphomolybdate molecular salt, *Solid State Sci.* 11 (2009) 36–42.
- [19] A.W.A. Mariotti, J. Xie, B.F. Abrahams, A.M. Bond, A.G. Wedd, Synthesis and voltammetry of [bmim]₄[α -S₂W₁₈O₆₂] and related compounds: rapid precipitation and dissolution of reduced surface films, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 2530–2540.
- [20] T. Rajkumar, G. Ranga Rao, Synthesis and characterization of hybrid molecular material prepared by ionic liquid and silicotungstic acid, *Mater. Chem. Phys.* 112 (2008) 853–857.
- [21] S.L. Linguito, The Room Temperature Ionic Liquid-Based Synthesis and Characterization of Polyoxomolybdate Compounds, Graduate School–New Brunswick Rutgers, The State University of New Jersey, 2011.
- [22] M. Ammam, J. Fransaer, Ionic liquid–heteropolyacid: synthesis, characterization, and supercapacitor study of films deposited by electrophoresis, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A14–A21.
- [23] S. Ivanova, X. Nitsch, F. Romero-Sarria, B. Louis, M.A. Centeno, A.C. Roger, et al., Ionic liquid protected heteropoly acids for methanol dehydration, *Catal. Today*. 171 (2011) 236–241.
- [24] S. Liu, M. Zuo, Electrochemistry characterization of ionic liquid-type phosphomolybdic salt with modified electrode, *Adv. Mater. Res.* 306-307 (2011) 1492–1495.
- [25] E. Ahmed, M. Ruck, Ionothermal synthesis of polyoxometalates., *Angew. Chem., Int. Ed.* 51 (2011) 308–309.
- [26] R. Wang, D. Jia, Y. Cao, Facile synthesis and enhanced electrocatalytic activities of organic–inorganic hybrid ionic liquid polyoxometalate nanomaterials by solid-state chemical reaction, *Electrochim. Acta*. 72 (2012) 101–107.
- [27] P. Zhao, M. Zhang, Y. Wu, J. Wang, Heterogeneous selective oxidation of sulfides with H₂O₂ catalyzed by ionic liquid-based polyoxometalate salts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 6641–6647.

- [28] H. Fu, Y. Li, Y. Lu, W. Chen, Q. Wu, J. Meng, et al., Polyoxometalate-based metal–organic frameworks assembled under the ionothermal conditions, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 458–465.
- [29] M. Ammam, J. Fransaer, Synthesis and characterization of hybrid materials based on 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and Dawson-type tungstophosphate $K_7[H_4PW_{18}O_{62}] \cdot 18H_2O$ and $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 13H_2O$, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 818–824.
- [30] M. Rostami, A. Khosropour, V. Mirkhani, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, Organic–inorganic hybrid polyoxometalates: Efficient, heterogeneous and reusable catalysts for solvent-free synthesis of azlactones, *App. Catal. A Gen.* 397 (2011) 27–34.
- [31] A. Corma, S. Iborra, F.X. Llabrés i Xamena, R. Montón, J.J. Calvino, C. Prestipino, Nanoparticles of Pd on hybrid polyoxometalate–ionic liquid material: synthesis, characterization, and catalytic activity for Heck reaction, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 8828–8836.
- [32] Z. Nadealian, V. Mirkhani, B. Yadollahi, Selective oxidation of alcohols to aldehydes using inorganic – organic hybrid catalyst based on zinc substituted polyoxometalate and ionic liquid, *J. Coord. Chem.* 65 (2012) 1071–1081.
- [33] M.-H. Chiang, J.A. Dzielawa, M.L. Dietz, M.R. Antonio, Redox chemistry of the Keggin heteropolyoxotungstate anion in ionic liquids, *J. Electroanal. Chem.* 567 (2004) 77–84.
- [34] W. Zhu, W. Huang, H. Li, M. Zhang, W. Jiang, Polyoxometalate-based ionic liquids as catalysts for deep desulfurization of fuels, *Fuel Process. Tech.* 92 (2011) 1842–1848.
- [35] W.-L. Chen, B.-W. Chen, H.-Q. Tan, Y.-G. Li, Y.-H. Wang, E. Wang, Ionothermal syntheses of three transition-metal-containing polyoxotungstate hybrids exhibiting the photocatalytic and electrocatalytic properties, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 310–321.
- [36] S. Lin, W. Chen, Z. Zhang, W. Liu, E. Wang, Tetra-kis(1-ethyl-3-methyl-imidazolium) β -hexa-cosa-oxidocta-molybdate., *Acta Crystallogr., Sect. E Struct. Rep. Online.* 64 (2008) m954.
- [37] M. Rostami, A.R. Khosropour, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, $[C_6(MIm)_2]_2W_{10}O_{32} \cdot 2H_2O$: A novel and powerful catalyst for the synthesis of 4-arylidene-2-phenyl-5(4)-oxazolones under ultrasonic condition, *C. R. Chim.* 6 (2011) 2–10.
- [38] Y. Qiao, Z. Hou, H. Li, Y. Hu, B. Feng, X. Wang, et al., Polyoxometalate-based protic alkylimidazolium salts as reaction-induced phase-separation catalysts for olefin epoxidation, *Green Chem.* 11 (2009) 1955.
- [39] Y. Leng, J. Wang, D. Zhu, L. Shen, P. Zhao, M. Zhang, Heteropolyanion-based ionic hybrid solid: a green bulk-type catalyst for hydroxylation of benzene with hydrogen peroxide, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 620–626.

- [40] D. Tao, X. Yan-Qing, C. Fa-Wang, C. Ying-Nan, H. Chang-Wen, 1-Methyl-3-octylimidazolium polyoxomolybdate ionic liquid with low melting point and high stability: preparation and photocatalytic activity, *Chem. Res. Chin. Univ.* 27 (2011) 177–180.
- [41] T. Dong, J. Du, M. Cao, C. Hu, The electrochemical properties of 12-molybdophosphoric acid modified ionic liquid carbon paste electrode, *J. Clust. Sci.* 21 (2010) 155–162.
- [42] P.G. Rickert, M.R. Antonio, M.A. Firestone, K.-A. Kubatko, T. Szreder, J.F. Wishart, et al., Tetraalkylphosphonium polyoxometalate ionic liquids: novel, organic-inorganic hybrid materials., *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 4685–4692.
- [43] A. Stein, M. Fendorf, T.P. Jarvie, K.T. Müller, A.J. Benesi, T.E. Mallouk, Salt-gel synthesis of porous transition-metal oxides, *Chem. Mater.* 7 (1995) 304–313.
- [44] D.G. Kurth, D. Volkmer, Polyoxometalate clusters in a supramolecular self-organised environment: steps towards functional nanodevices and thin film applications, in: M.T. Pope, A. Müller (Eds.), *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications*, Kluwer Academic Publishers, 2001: pp. 310–318.
- [45] S. Liu, D. Volkmer, D.G. Kurth, Functional polyoxometalate thin films via electrostatic layer-by-layer self-assembly, *J. Clust. Sci.* 14 (2003) 405–419.
- [46] D.G. Kurth, S. Liu, D. Volkmer, From molecular modules to modular materials, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 1847–1867.
- [47] M. Clemente-León, E. Coronado, A. Soriano-Portillo, C. Mingotaud, J.M. Domínguez-Vera, Langmuir–Blodgett films based on inorganic molecular complexes with magnetic or optical properties, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 116 (2005) 193–203.
- [48] M. Nyman, D. Ingersoll, S. Singh, F. Bonhomme, T.M. Alam, C.J. Brinker, et al., Comparative study of inorganic cluster-surfactant arrays, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2885–2895.
- [49] T. Zhang, J. Brown, R.J. Oakley, C.F.J. Faul, Towards functional nanostructures: ionic self-assembly of polyoxometalates and surfactants, *Curr. Op. Coll. Interf. Sci.* 14 (2009) 62–70.
- [50] A. Nisar, X. Wang, Surfactant-encapsulated polyoxometalate building blocks: controlled assembly and their catalytic properties, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 9832–9845.
- [51] A.B. Bourlinos, K. Raman, R. Herrera, Q. Zhang, L.A. Archer, E.P. Giannelis, A liquid derivative of 12-tungstophosphoric acid with unusually high conductivity., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 15358–15359.
- [52] P.G. Rickert, M.R. Antonio, M.A. Firestone, K.-A. Kubatko, T. Szreder, J.F. Wishart, et al., Tetraalkylphosphonium polyoxometalates: electroactive, “task-specific” ionic liquids, *Dalt. Trans.* (2007) 529–531.
- [53] D. Ortiz-Acosta, G.M. Purdy, B.L. Scott, B. Bennett, R.E. Münchhausen, E.A. McKigney, et al., Ionic liquid polyoxometalates as light emitting materials, *ECS Trans.* 16 (2009) 171–180.

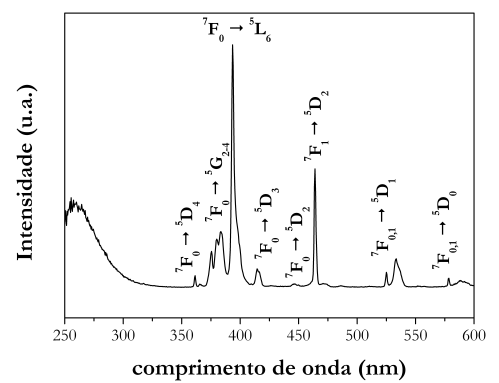
- [54] L.E. Roy, D. Ortiz-Acosta, E.R. Batista, B.L. Scott, M.W. Blair, I. May, et al., Luminescence in Ce^{IV} polyoxometalate $[\text{Ce}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{8-}$: a combined experimental and theoretical study, *Chem. Commun.* 46 (2010) 1848–1850.
- [55] L. Gharnati, O. Walter, U. Arnold, M. Döring, Guanidinium-based phosphotungstates and ionic liquids as catalysts and solvents for the epoxidation of olefins with hydrogen peroxide, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2011) 2756–2762.
- [56] L. Dai, S. Yu, Y. Shan, M. He, Novel room temperature inorganic ionic liquids, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 237–241.
- [57] Y. Li, T. Huang, Q. Wu, H. Ding, W. Yan, A.B. Yaroslavl'tsev, A reversible phase transformation monovanadium-substituted Keggin polyoxometalate-based ionic liquid, *Mater. Lett.* 121 (2014) 159–161.
- [58] C.J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A.J. Robertson, Y. Zhou, Industrial preparation of phosphonium ionic liquids, *Green Chem.* 5 (2003) 143–152.
- [59] R.E. Del Sesto, C. Corley, A.J. Robertson, J.S. Wilkes, Tetraalkylphosphonium-based ionic liquids, *J. Organomet. Chem.* 690 (2005) 2536–2542.
- [60] K.J. Fraser, D.R. Macfarlane, Phosphonium-based ionic liquids: an overview, *Austr. J. Chem.* 62 (2009) 309–321.
- [61] L.I. Kuznetsova, L.G. Detusheva, M.A. Fedotov, V.A. Likholobov, Catalytic properties of heteropoly complexes containing Fe(III) ions in benzene oxidation by hydrogen peroxide, *J. Mol. Catal. A Chem.* 111 (1996) 81–90.
- [62] J.A.F. Gamelas, F.A.R.S. Couto, M.C.N. Trovão, A.M. V. Cavaleiro, J.A.S. Cavaleiro, J.D. Pedrosa de Jesús, Investigation of the thermal decomposition of some metal-substituted Keggin tungstophosphates, *Thermochim. Acta.* 326 (1999) 165–173.
- [63] C. Pichon, A. Dolbecq, P. Mialane, J. Marrot, E. Rivière, M. Goral, et al., Fe_2 and Fe_4 clusters encapsulated in vacant polyoxotungstates: hydrothermal synthesis, magnetic and electrochemical properties, and DFT calculations., *Chem. - Eur. J.* 14 (2008) 3189–99.
- [64] F.M. Santos, P. Brandão, V. Félix, M.R.M. Domingues, J.S. Amaral, V.S. Amaral, et al., Organic-inorganic hybrid materials based on iron(III)-polyoxotungstates and 1-butyl-3-methylimidazolium cations., *Dalt. Trans.* 41 (2012) 12145–12155.
- [65] F. Zonnevijlle, C.M. Tourné, G.F. Tourné, Preparation and characterization of iron (III)-and rhodium (III)-containing heteropolytungstates. Identification of novel oxo-bridged iron (III) dimers, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2751–2757.
- [66] R.E. Del Sesto, T.M. McCleskey, A.K. Burrell, G.A. Baker, J.D. Thompson, B.L. Scott, et al., Structure and magnetic behavior of transition metal based ionic liquids., *Chem. Commun.* (2008) 447–449.
- [67] H.-C. Chang, J.-C. Jiang, C.-Y. Chang, J.-C. Su, C.-H. Hung, Y.-C. Liou, et al., Structural organization in aqueous solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium halides: a high-pressure infrared spectroscopic Study on ionic liquids, *J. Phys. Chem. B.* 112 (2008) 4351–4356.

- [68] R. Holomb, A. Martinelli, I. Albinsson, J.C. Lassègues, P. Johansson, P. Jacobsson, Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]), *J. Raman. Spectrosc.* 39 (2008) 793–805.
- [69] J. Shi, P. Wu, F. Yan, Further investigation of the intermolecular interactions and component distributions in a [Bmim][BF₄]-based polystyrene composite membranes using two-dimensional correlation infrared spectroscopy., *Langmuir*. 26 (2010) 11427–11434.
- [70] J. Grondin, J.-C. Lass, T. Buffeteau, R. Holomb, Revisited vibrational assignments of imidazolium-based ionic liquids, *J. Raman. Spectrosc.* 42 (2011) 733–743.
- [71] R.A. Nyquist, *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*, Academic Press, San Diego, 2001.
- [72] R.J. Cornmell, C.L. Winder, G.J.T. Tiddy, R. Goodacre, G. Stephens, Accumulation of ionic liquids in *Escherichia coli* cells, *Green Chem.* 10 (2008) 836–841.
- [73] J.A.F. Gamelas, M.R. Soares, A. Ferreira, A.M.V. Cavaleiro, Polymorphism in tetrabutylammonium salts of Keggin-type polyoxotungstates, *Inorg. Chim. Acta.* 342 (2003) 16–22.
- [74] M.S.S. Balula, J.A.F. Gamelas, H.M. Carapuça, A.M.V. Cavaleiro, W. Schlindwein, Electrochemical behaviour of first row transition metal substituted polyoxotungstates: a comparative study in acetonitrile, *Eur. J. Inorg. Chem.* 4 (2004) 619–628.
- [75] O.A. Kholdeeva, M.P. Vanina, M.N. Timofeeva, R.I. Maksimovskaya, T.A. Trubitsina, M.S. Melgunov, et al., Co-containing polyoxometalate-based heterogeneous catalysts for the selective aerobic oxidation of aldehydes under ambient conditions, *J. Catal.* 226 (2004) 363–371.
- [76] J.A.F. Gamelas, A.M.V. Cavaleiro, C. Freire, B. de Castro, Synthesis and characterisation of polyoxotungstate compounds with complex copper and cobalt cations, *J. Coord. Chem.* 54 (2001) 35–51.
- [77] T.J.R. Weakley, Heteropolyanions containing two different heteroatoms. Part III. Cobalto(II)undecatungstophosphate and related anions, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (1973) 341–344.
- [78] G. Izzet, E. Ishow, J. Delaire, C. Afonso, J.-C. Tabet, A. Proust, Photochemical activation of an azido manganese-monosubstituted kegglin polyoxometalate: on the road to a Mn(V)-nitrido derivative., *Inorg. Chem.* 48 (2009) 11865–11870.
- [79] A.C.E.M. Gonçalves de Sousa, *Polioxotungstos: Aplicações na Oxidação Catalítica de Compostos Orgânicos com H₂O₂*, Universidade de Aveiro, 2005.
- [80] L. Daasch, D. Smith, Infrared spectra of phosphorus compounds, *Anal. Chem.* 23 (1951) 853–868.
- [81] A. Deyko, S.G. Hessey, P. Licence, E.A. Chernikova, V.G. Krasovskiy, L.M. Kustov, et al., The enthalpies of vaporisation of ionic liquids: new measurements and predictions., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 3181–3193.

- [82] T.L. Jorjis, M. Kozik, N. Casañ-Pastor, P.J. Domaille, R.G. Finke, W.K. Miller, et al., Effects of paramagnetic and diamagnetic transition-metal monosubstitutions on ^{183}W and ^{31}P NMR spectra for Keggin and Wells-Dawson heteropolytungstate derivatives. Correlations and corrections. ^{183}W NMR two-dimensional wherein $\text{X}^{n+} = \text{Si}^{4+}$ and P^{5+} , J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 7402–7408.
- [83] F. Atefi, M.T. Garcia, R.D. Singer, P.J. Scammells, Phosphonium ionic liquids: design, synthesis and evaluation of biodegradability, Green Chem. 11 (2009) 1595–1604.
- [84] M.D. Green, C. Schreiner, T.E. Long, Thermal, rheological, and ion-transport properties of phosphonium-based ionic liquids., J. Phys. Chem. A. 115 (2011) 13829–13835.
- [85] K. Tsunashima, E. Niwa, S. Kodama, M. Sugiya, Y. Ono, Thermal and transport properties of ionic liquids based on benzyl-substituted phosphonium cations., J. Phys. Chem. B. 113 (2009) 15870–15874.
- [86] S.S. Mal, O. Tröppner, I. Ivanović-Burmazović, P. Burger, Tetraalkylphosphonium decavanadates: synthesis, structures, and solution properties, Eur. J. Inorg. Chem. 2013 (2013) 1960–1967.
- [87] P.A. Shringarpure, B.K. Tripuramallu, K. Patel, A. Patel, Synthesis, structural, and spectral characterization of Keggin-type mono cobalt(II)-substituted phosphotungstate, J. Coord. Chem. 64 (2011) 4016–4028.
- [88] J.E. Toth, F.C. Anson, Electrochemical properties of iron(III)-substituted heteropolytungstate anions, J. Electroanal. Chem. 256 (1988) 361–370.
- [89] S. Gaspar, L. Muresan, A. Patrut, I.C. Popescu, PFeW_{11} -doped polymer film modified electrodes and their electrocatalytic activity for H_2O_2 reduction, Anal. Chim. Acta. 385 (1999) 111–117.
- [90] H. Hamidi, E. Shams, B. Yadollahi, F.K. Esfahani, Fabrication of carbon paste electrode containing $[\text{PFeW}_{11}\text{O}_{39}]^{4-}$ polyoxoanion supported on modified amorphous silica gel and its electrocatalytic activity for H_2O_2 reduction, Electrochim. Acta. 54 (2009) 3495–3500.
- [91] H.M. Carapuça, M.S.S. Balula, A.P. Fonseca, A.M. V. Cavaleiro, Electrochemical characterization of glassy carbon electrodes modified with hybrid inorganic-organic single-layer of α -Keggin type polyoxotungstates, J. Solid State Electrochem. 10 (2006) 10–17.
- [92] J.A.F. Gamelas, D.V. Evtuguin, A.P. Esculcas, Transition metal substituted polyoxometalates supported on amine-functionalized silica, Trans. Met. Chem. 32 (2007) 1061–1067.
- [93] C.M. Tourné, G.F. Tourné, S.A. Malik, T.J.R. Weakley, Triheteropolyanions containing copper(II), manganese(II), or manganese(III), J. Inorg. Nucl. Chem. 32 (1970) 3875–3890.
- [94] A.C. Estrada, I.C.M.S. Santos, M.M.Q. Simões, M.G.P.M.S. Neves, J.A.S. Cavaleiro, A.M. V. Cavaleiro, Silica supported transition metal substituted polyoxotungstates: novel heterogeneous catalysts in oxidative transformations with hydrogen peroxide, App. Catal. A Gen. 392 (2011) 28–35.

- [95] A.F. Ferreira, P.N. Simões, A.G.M. Ferreira, Quaternary phosphonium-based ionic liquids: thermal stability and heat capacity of the liquid phase, *J. Chem. Thermodyn.* 45 (2012) 16–27.
- [96] C.P. Fredlake, J.M. Crosthwaite, D.G. Hert, S.N.V.K. Aki, J.F. Brennecke, Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data.* 49 (2004) 954–964.

CAPÍTULO 6 – Estudos com Lantanopolioxotungstatos e Cr^{III} , Al^{III} e Fe^{III}



6.1 Introdução

Podem-se obter complexos heterometálicos através da combinação de dois tipos de iões metálicos em conjunto com co-ligandos. A presença dos vários centros metálicos pode dar origem a propriedades interessantes, bem como permitir investigações sobre a interação entre eles. Na preparação deste tipo de compostos, podem-se utilizar dois metais de transição diferentes ou então uma combinação de metais de transição e lantanídeos (Ln). Neste último caso, falamos em compostos *d-f*.

A química dos compostos *d-f* tem já quase um século. A sua origem data de 1916, quando se publicou a síntese de uma série de hexacianocobaltatos contendo lantanídeos, de fórmula $\text{Ln}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [1]. Umas décadas mais tarde, aparecem as primeiras estruturas cristalinas de compostos [2,3]. Desde então, tem-se vindo a assistir a um continuado interesse no desenvolvimento de complexos heterometálicos com iões *d-f* [4–7], motivado não só por características estruturais interessantes [4–7], mas também pelas potenciais aplicações em áreas como a luminescência [8], o magnetismo [5,9], a catálise bimetálica [10] e a adsorção molecular [11,12].

Shore *et al.* [6] propuseram, em 2003, uma classificação dos vários tipos de compostos *d-f* com base nos diferentes tipos de interações entre os iões lantanídeo e os metais de transição (MT): (1) ligações diretas Ln-MT; (2) associações iónicas entre complexos e (3) ligações Ln-Ligando-MT. Na utilização de ligandos, têm-se dado preferência a ligandos orgânicos com centros de coordenação capazes de interagir com ambos os metais [4–7]. No entanto, podem-se também utilizar ligandos inorgânicos, como os polioxometalatos (POMs) [13]. Entre as principais vantagens da utilização de polioxoaniões, contam-se a fácil formação de espécies lacunares por remoção de um ou vários fragmentos $[\text{M}=\text{O}]^{\text{m}+}$ e o grande número de átomos de oxigénio superficiais destas estruturas que podem funcionar como locais de coordenação [14–19].

Atualmente, conhecem-se estruturas de polioxometalatos *3d-4f* contendo polioxoaniões do tipo Keggin [13,20–25], Dawson [26–29] e Anderson, embora neste último caso, com polioxoaniões do tipo $[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ [30–39].

De um modo geral, a síntese de sistemas heterometálicos POM-*3d-4f* obedecem a duas grandes estratégias: a síntese em vaso único e a preparação por passos. No primeiro caso, adicionam-se todos os reagentes (POMs, catiões *d* e *f*, bem como demais reagentes necessários) num único vaso reacional para uma reação *in situ* [22,40,41]. No entanto, este tipo de procedimento, apesar de fácil, apresenta alguns inconvenientes, como por exemplo, a dificuldade em controlar o processo reacional ou prever o tipo de estruturas resultantes, devido à competição entre os metais *4f* e *3d* na coordenação com ligandos contendo oxigénio.

Uma outra possibilidade consiste numa síntese por passos, em que se prepara primeiro um polioxoanião metalo-substituído ou sanduíche contendo metais *d/f* que depois irá reagir com o segundo heterometal, [29] ou então preparando primeiro um precursor por reação dos metais *d* e *f* com ligandos apropriados, que depois reagirá com o polioxoanião selecionado [26].

Neste trabalho, tentou-se combinar metais de transição e lantanídeos usando polioxoaniões como o fragmento $[\text{W}_5\text{O}_{18}]^{6-}$. Como indicado no Capítulo 1, este fragmento obtém-se por remoção de um grupo $[\text{W}=\text{O}]^{4+}$ da estrutura de Lindquist, $[\text{W}_6\text{O}_{19}]^{2-}$. O seu interesse, advém da possibilidade de formação de lantanopolioxometalatos, do tipo $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ [42,43], conhecidos pelas suas propriedades magnéticas [44–46], luminescentes [47] e em catálise [48,49].

À data da escrita desta tese, não se conhecem estudos sobre a combinação destes aniões com metais de transição. Assim, a associação de metais de transição a estes POMs pode levar à origem de sistemas novos com propriedades interessantes.

6.2 Síntese e caracterização dos lantanopolioxotungstatos utilizados

A adição de uma solução aquosa contendo um sal de Al^{III} , Fe^{III} e Cr^{III} a uma solução aquosa de $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$, levou à formação de um precipitado (imediato no caso do Fe^{III} e do Cr^{III} e mais lento aquando da adição de Al^{III}) de cor amarela, verde ou branca, respetivamente, indicativa da presença do metal de transição adicionado. Após a precipitação, procedeu-se à filtração e lavagem dos compostos com água e secagem num exsicador com sílica gel.

Através de análise termogravimétrica e ICP-MS determinou-se a fórmula dos compostos como $\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ **(12)**, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ **(13)**, $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ **(14)**, $\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ **(15)**, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ **(16)** e $\text{H}_3\text{Na}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ **(17)**.

6.2.1 Caracterização dos compostos

Os dados obtidos por espectroscopia de absorção no infravermelho encontram-se coligidos na Figura 6.1 e nas Tabela 6.1 e Tabela 6.2. De um modo geral, os espetros obtidos concordam com o que se conhece na literatura para sais inorgânicos de $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ($\text{Ln} = \text{La-Lu}$) [44,45,50–52]. Para além das bandas relativas à presença de água, localizadas a $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ e a 1630 cm^{-1} , observa-se um conjunto de três a quatro bandas na zona dos $500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ e que correspondem às várias vibrações do polioxotungstato. A atribuição das várias bandas encontra-se indicada nas Tabela 6.1 e Tabela 6.2.

De acordo com Kazanskii *et al.* [50], as bandas entre 750 e 1000 cm^{-1} correspondem às várias vibrações $\text{W} - \text{O}$, com as bandas localizadas a $930\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ a deverem-se à frequência de alongamento da ligação dos átomos de W aos oxigénios terminais e as bandas abaixo dos 900 cm^{-1} a deverem-se a vibrações de alongamento da ligação $\text{W} - \text{O} - \text{W}$. Ainda de acordo com os mesmo

autores [50], podem-se observar as vibrações assimétricas de alongamento relativas à ligação Ln – O – W a $888\text{--}893\text{ cm}^{-1}$ e $709\text{--}720\text{ cm}^{-1}$. No entanto, estas bandas aparecem com uma fraca intensidade, ou então como ombros, o que leva a pensar que a sua ausência dos espectros dos compostos **12** a **17** se possa dever à largura das bandas relativa às várias ligações W – O. Os dados de infravermelho disponibilizados por outros autores na literatura também não apresentam registro destas bandas [44,45,51–53].

A identificação do agregado $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ (Ln = Sm, Eu) a partir do espectro de infravermelho vem indicar que a adição de metais acídicos como o Fe^{III} , o Cr^{III} ou o Al^{III} não interferiu na estrutura do polioxoanião. De acordo com Peacock e Weakley, estes lantanopolioxotungstatos decompõem-se em soluções aquosas a um pH fora do intervalo 5.5–8.5 [42]. Este ponto assume uma importância maior pelo facto de que todos os metais utilizados na precipitação dos lantanopolioxometalatos poderem sofrer hidrólise em meios pouco ácidos [54]. No entanto, e com a exceção dos compostos de Fe, não se consegue identificar bandas que se possam dever à presença do contra-catião, dada a largura das bandas devidas às várias ligações W – O. Para os compostos **12** e **15**, observa-se ainda uma banda localizada a $750\text{--}755\text{ cm}^{-1}$, que se atribuiu à ligação Fe – O(H).

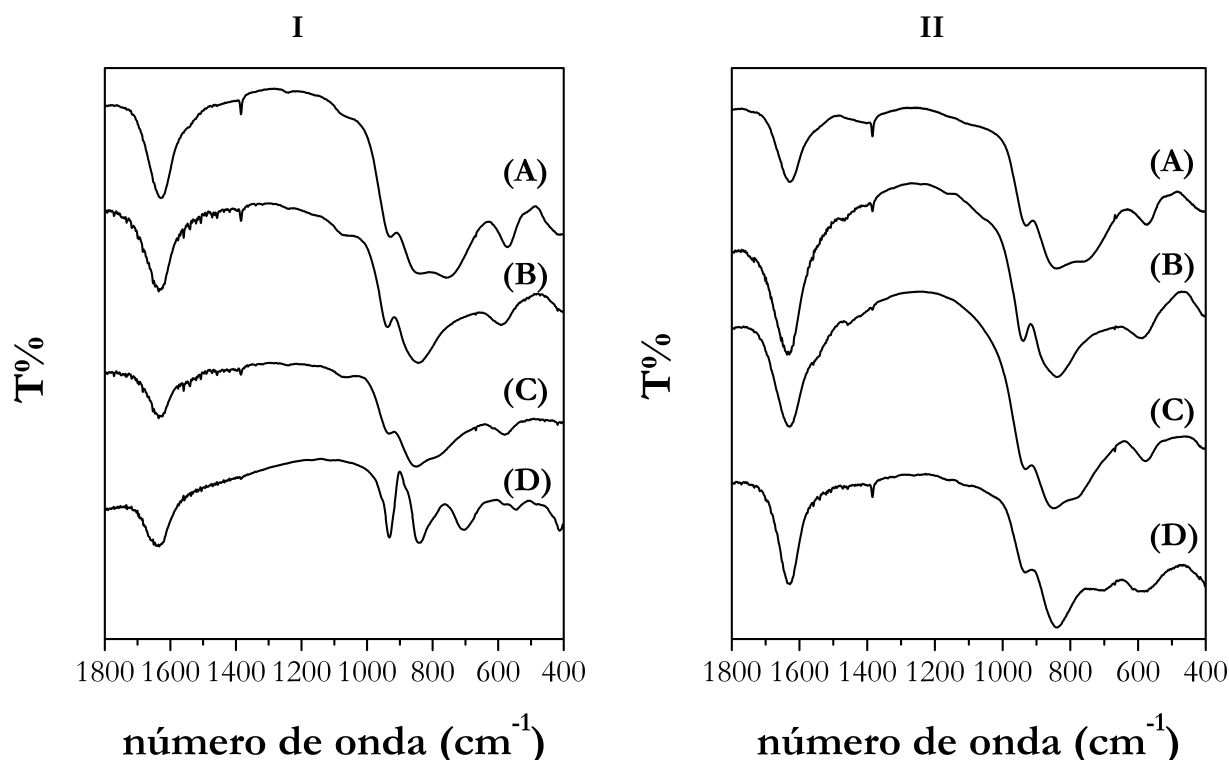


Figura 6.1. – Espectros de infravermelho dos compostos preparados: I. (A) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**12**), (B) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (**13**), (C) $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (**14**) e (D) $\text{Na}_9[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$. II. (A) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**15**), (B) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**16**), (C) $\text{H}_3\text{Na}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**17**) e (D) $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$.

Tabela 6.1. – Principais bandas dos espectros de absorção de infravermelho dos compostos Na[Fe(H₂O)₅(OH)]₄[Sm(W₅O₁₈)₂] · 11H₂O (12), (B) [Al(H₂O)₆]₃[Sm(W₅O₁₈)₂] · 16H₂O (13), (C) Na₄[Cr(H₂O)₄(OH)₂]₅[Sm(W₅O₁₈)₂] · 13H₂O (14), bem como do sal de sódio Na₉[Sm(W₅O₁₈)₂] · 30H₂O previamente preparado.

Número de Onda / cm ⁻¹				Vibração
Na	(12)	(13)	(14)	
	3406 (mF)	3449 (mF)		ν_{as} (O-H da água)
	1628 (F)	1629 (F)		δ_{as} (O-H, água)
931 (F)	930 (F)	939 (F)	932 (mF)	ν_{as} (W-O _d)
840 (mF)	841 (mF)	848 (F)	849 (mF)	ν_{as} (W-O _b -W)
			782 (omb)	ν_s (W-O _b -W)
	752 (mF)			ν_{as} (Sm-O _c -W)
704 (mF)				

mF = muito Forte, F = Forte; med = médio; omb = ombro

Tabela 6.2. – Principais bandas dos espectros de absorção de infravermelho dos compostos Na[Fe(H₂O)₅(OH)]₄[Eu(W₅O₁₈)₂] · 6H₂O (15), (B) [Al(H₂O)₆]₃[Eu(W₅O₁₈)₂] · 12H₂O (16), (C) H₃Na[Cr(H₂O)₄(OH)₂]₅[Eu(W₅O₁₈)₂] · 3H₂O (17), bem como do sal de sódio Na₉[Eu(W₅O₁₈)₂] · 25H₂O previamente preparado.

Número de Onda / cm ⁻¹				Vibração
Na	(15)	(16)	(17)	
3440 (mF)	3406 (mF)	3449 (mF)		ν_{as} (O-H da água)
1636 (mF)	1628 (F)	1629 (F)		δ_{as} (O-H, água)
934 (F)	930 (F)	939 (F)	933 (F)	ν_{as} (W-O _d)
839 (mF)				ν_{as} (W-O _b -W)
797 (mF)	841 (mF)	838 (F)	845 (mF)	
			783 (omb)	ν_{as} (W-O _b -Eu)
700 (F)				
	754 (mF)			ν_{as} (Fe-O)

Os termogramas obtidos para os compostos (12) a (17) revelam apenas um único intervalo de perda de massa, correspondente à saída das águas de hidratação e coordenação do composto (Figura 6.2). Em todos os casos observaram-se perdas de massa entre os 16 e os 18%, que correspondem ao número de águas de hidratação apresentado nas fórmulas dos compostos.

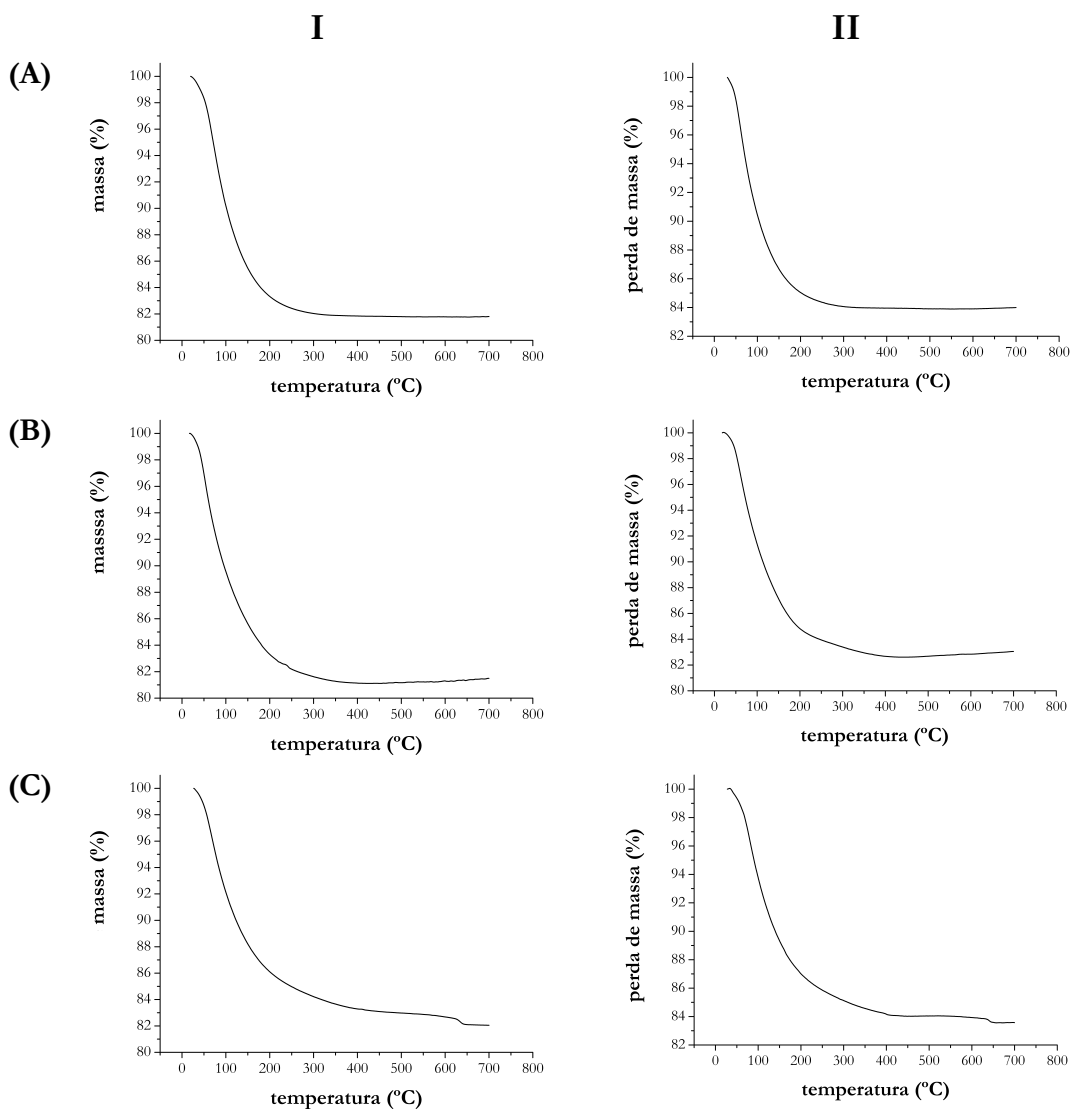


Figura 6.2. – Termogramas dos compostos preparados. I: (A) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (12), (B) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (13), (C) $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (14); II. (A) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15), (B) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (16), (C) $\text{H}_3\text{Na}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (17).

6.2.2 Estudos Morfológicos

A adição de uma solução aquosa contendo um sal de Fe ou Cr à solução do polioxoanião $\text{Na}_9[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$), levou à imediata formação de um precipitado. Quando se adicionou Al à solução contendo o polioxoanião $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$, este processo ocorreu a uma velocidade bastante mais lenta, com a solução a ficar turva cerca de 30 minutos após a adição do contra-catião.

Os difratogramas de pó obtidos para estes compostos apresentaram, invariavelmente, dois picos largos localizados a 2θ compreendido entre $7.7\text{--}8.0^\circ$ e $24.9\text{--}28.9^\circ$ (Figura 6.3). De notar que

apesar dos compostos com Al demorarem mais tempo a precipitar, estes não apresentam necessariamente um caráter mais cristalino, já que só o composto **13** apresenta um pico com uma maior intensidade e menor largura de banda do que os restantes compostos com o mesmo anião (Figura 6.3.I.B).

As imagens de microscopia electrónica de varrimento obtidas após deposição de uma pequena quantidade de composto numa fita adesiva de carbono permitiram observar a existência de partículas aproximadamente esféricas e com diâmetros entre os 100 e os 300 nm, que coalesceram para formar agregados de morfologia variada (Figura 6.4 e Figura 6.5).

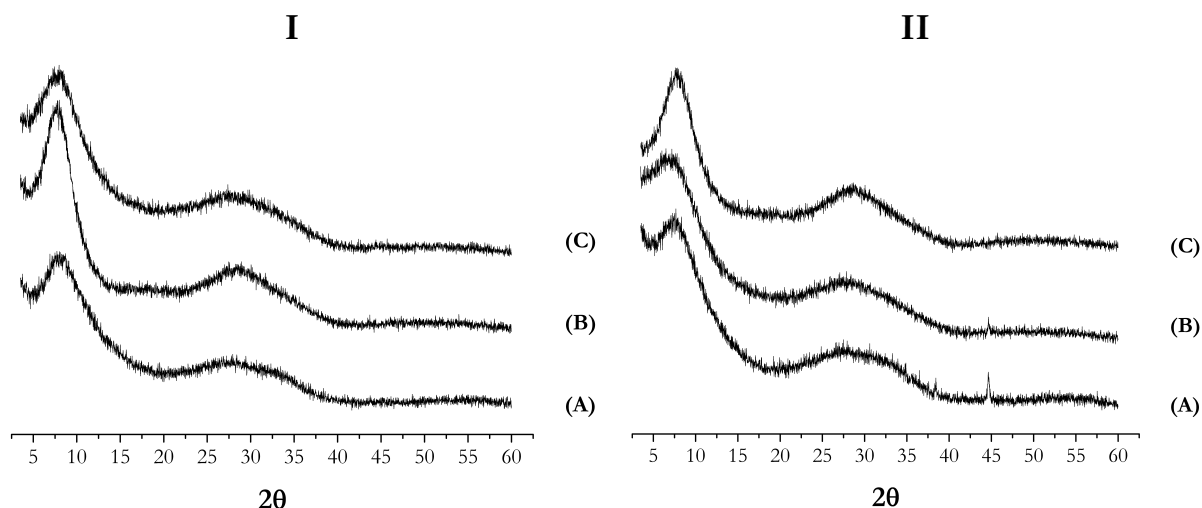


Figura 6.3. – Difractograma de pós dos compostos I: (A) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (12), (B) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (13), (C) $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (14); II. (A) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15), (B) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (16), (C) $\text{H}_3\text{Na}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (17).

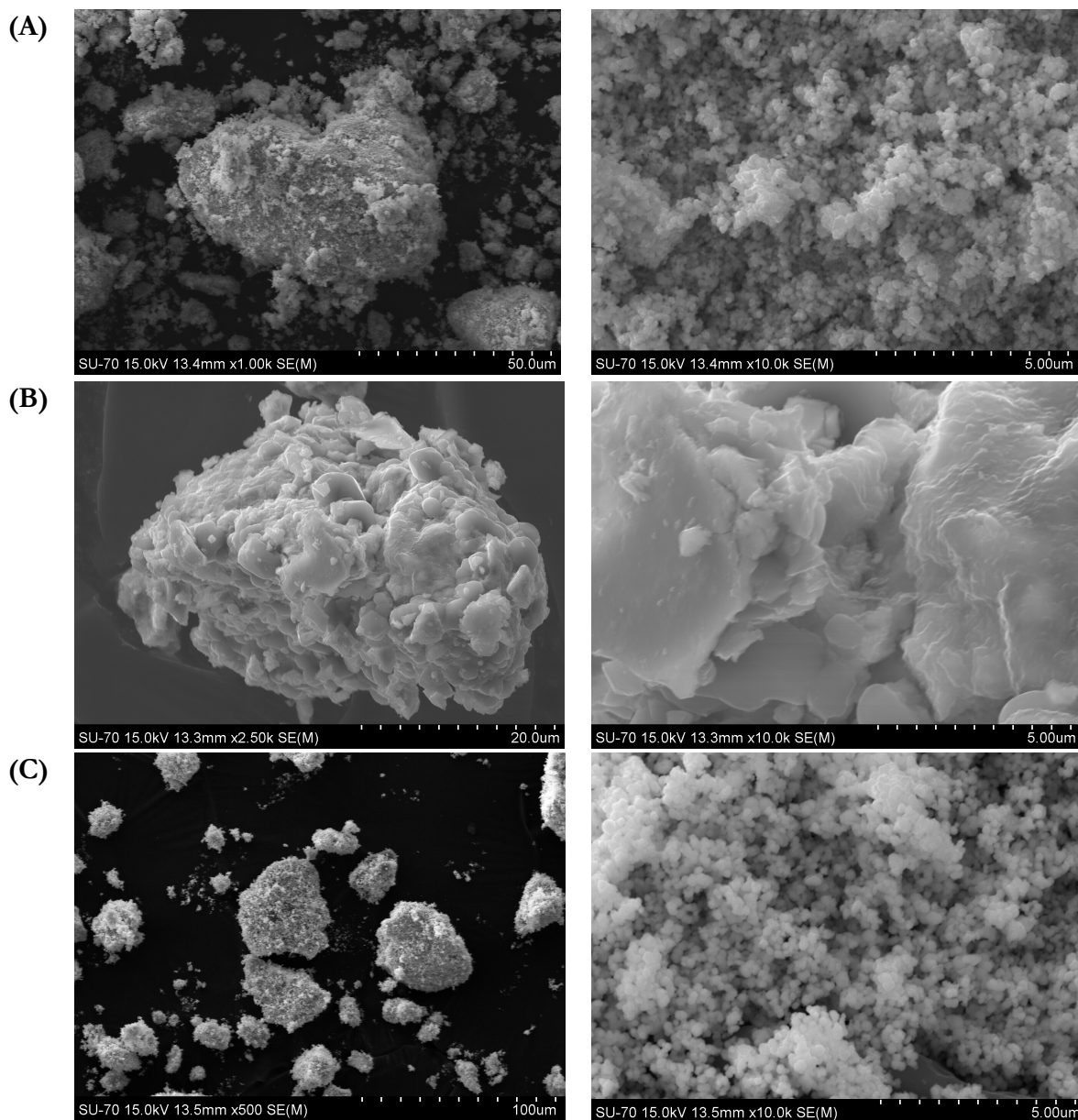


Figura 6.4. – Imagens, obtidas por microscopia eletrônica de varrimento dos compostos (A) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (12), (B) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (13), (C) $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (14).

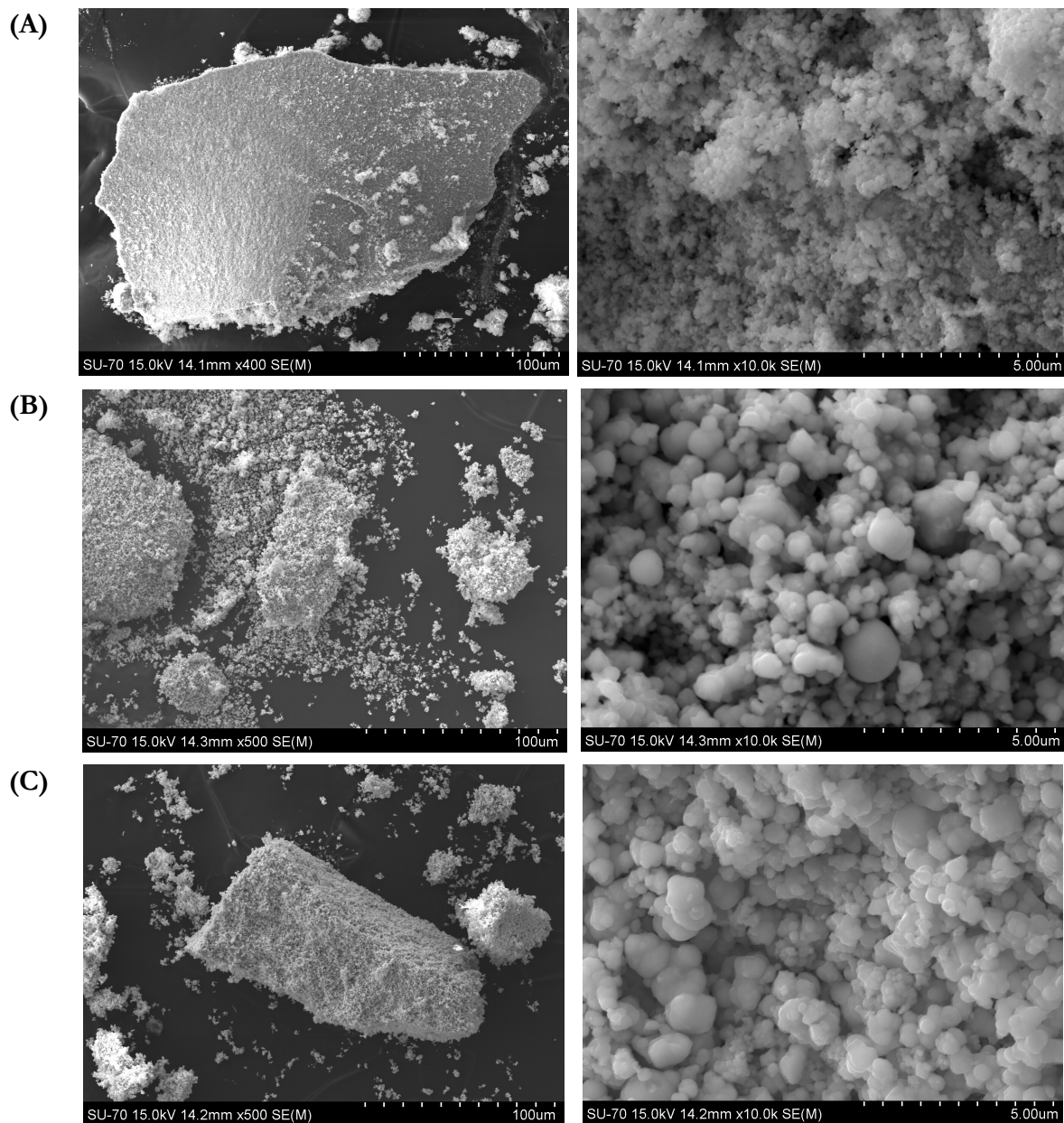


Figura 6.5. – Imagens, obtidas por microscopia eletrônica de varrimento dos compostos (A) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15), (B) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (16), (C) $\text{H}_3\text{Na}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (17).

6.2.3 Estudos de Refletância Difusa e Luminescência

As Figura 6.6 a Figura 6.9 apresentam os espectros de refletância difusa dos compostos **12** a **17**. Como se pode observar, todos os compostos apresentam uma banda localizada abaixo dos 300 nm, correspondente a transições de carga $\text{O} \rightarrow \text{W}$. Em alguns casos (Figura 6.7B e Figura 6.8B), conseguem-se observar duas bandas bastante próximas e com centro a *ca.* de 250-260 e 325 nm, em concordância com o observado por Inoue *et al.* para espectros de UV-vis destes aniões [52]. Estes

espectros permitem ainda confirmar a presença dos contra-catiões de Fe e Cr, através da presença de bandas ou caudas na região do visível típicas destes compostos.

No caso dos compostos de Al (Figura 6.6 e Figura 6.7), para além das bandas de transferência de carga, observam-se apenas as bandas referentes ao lantanídeo em questão (Sm ou Eu), localizadas entre os 390 e os 550 nm e devidas a transições $f-f$. De acordo com a literatura [54], o Al pode sofrer hidrólise em solução aquosa ($K_a = 1.12 \times 10^{-5}$), com formação do anião $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$. Para além disso, e como indicado no início do capítulo 5.2., os compostos com Al demoraram bastante mais tempo a precipitar que os restantes, com a solução a ficar turva apenas uns 30 minutos após a adição da solução de Al à solução contendo o polioxoanião. No entanto, a ausência de bandas no visível nos espectros de refletância que permitam distinguir este complexo do $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, bem como a ausência de dados experimentais tanto no infravermelho como a não identificação de outras espécies cationicas para além do Al nas análises de ICP e EDS não nos permitem concluir que de facto tenha havido uma reação de hidrólise com este metal.

Na comparação com os espectros de refletância dos sais de sódio dos mesmos aniões, observa-se um deslocamento da banda de transferência de carga devido à presença do ião Al^{3+} , o que faz com que a bandas relativa à transição $f-f$ localizadas entre 350 e 385 nm do sal de Na^+ fiquem encobertas (Figura 6.6II e Figura 6.7II).

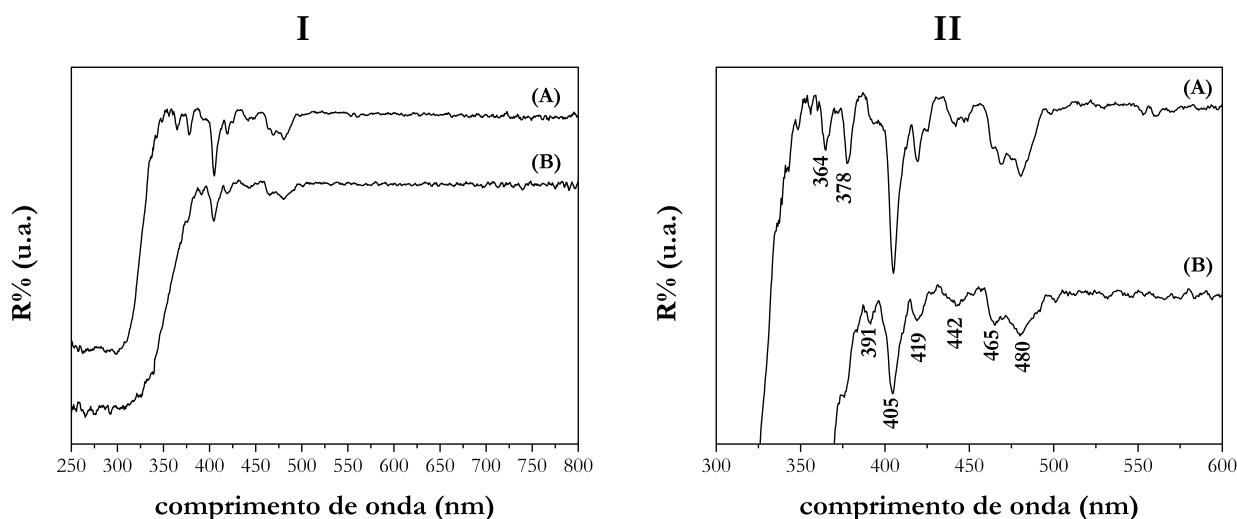


Figura 6.6. – Espectros de refletância difusa dos compostos (A) $\text{Na}_3[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ e (B) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (13). Em I apresenta-se o espectro completo do composto, e em II, apresenta-se uma ampliação do espectro, de modo a mostrar as bandas relativas ao ião lantanídeo.

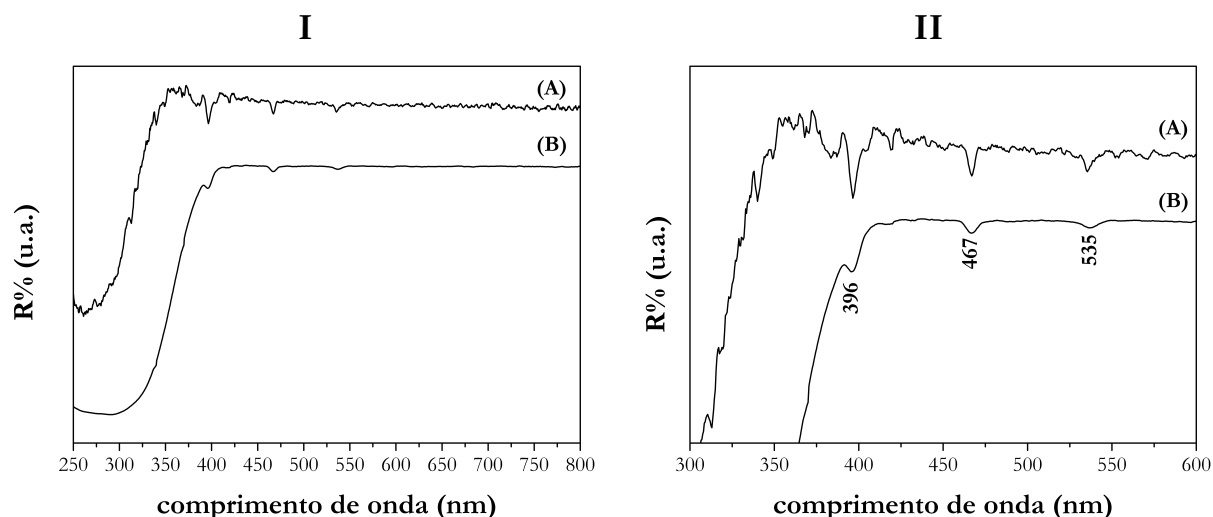


Figura 6.7. – Espectros de refletancia difusa dos compostos (A) $\text{Na}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ e (B) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (16). Em I apresenta-se o espectro completo do composto, e em II, apresenta-se uma expansão do espectro, de modo a mostrar as bandas relativas ao íon lantanídeo.

No caso dos compostos **12** e **15**, obtidos por adição de uma solução de Fe à solução de $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})]^{9-}$, obteve-se sempre um composto amarelo, tal como se pode confirmar no espectro de refletancia (Figura 6.8). Cotton e Wilkinson fazem notar que para complexos de Fe, a cor amarela indica a presença de hidroxocomplexos, do tipo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x]^{(3-x)+}$, com o complexo formado a depender do pH da solução [54]. De acordo com Flynn Jr, podem existir em solução as espécies monoméricas $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ e ainda espécies diméricas $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ e $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{FeOFe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$. Ainda de acordo com os dados apresentados por Flynn Jr, as espécies diméricas formam-se na presença de soluções concentradas de Fe ($c > 0.05 \text{ M}$) [55].

A existência de uma única banda de infravermelho a $750\text{--}755 \text{ cm}^{-1}$ permite eliminar a existência de espécies Fe – O(H) – Fe (que segundo Kurtz Jr., se encontram localizadas a $850\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$ [56]), pelo que os espectros de reflectância obtidos se reportam apenas a espécies monoméricas do tipo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x]^{(3-x)+}$ ($x = 1, 2$) ou a espécies diméricas do tipo $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{FeOFe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$. No entanto, a concentração final de Fe no vaso reacional ronda os 0.037 M (antes da precipitação), abaixo do definido por Flynn Jr. para haver a dimerização do aquacomplexo de Fe [56], bem como a imediata precipitação do composto aquando da adição da solução de Fe levam a apontar para a existência do complexo monomérico.

De acordo com os dados da literatura, o complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ apresenta uma banda característica a 297 nm , ao passo que o complexo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ apresenta uma banda a 335 nm [57–62]. No entanto, e como se pode observar nos espectros apresentados na Figura 6.8, ambas as bandas encontram-se na zona relativa às bandas de transferência de carga do polioxoanion $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})]^{9-}$, tal como acima descrito. Resta assim um ombro localizado a cerca de 460 nm , que não se encontra atribuído na literatura analisada [57–62], e que pode resultar da interação entre a cauda devida às bandas de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{W}$ com as bandas $f\text{--}f$ do íon lantanídeo que ocorrem na mesma zona. Deste modo, a atribuição do espectro dos compostos **12** e **15** à espécie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ tem em consideração os rácios molares observados nas análises de ICP de $10\text{:}4\text{:}1 \text{ W: Fe: Na}$.

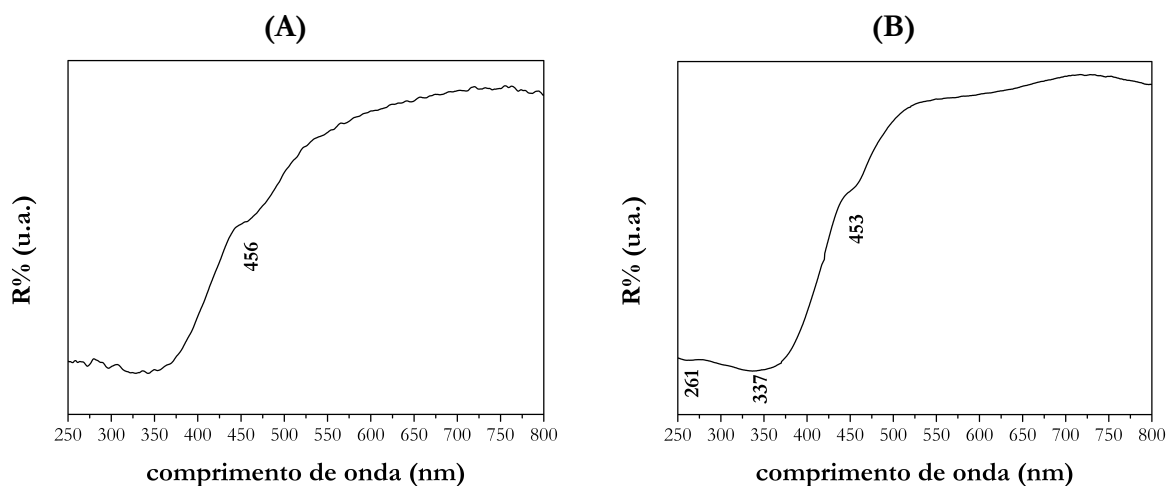


Figura 6.8. – Espectros de refletância difusa dos compostos (A) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (12) e (B) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15).

Relativamente aos espectros dos compostos contendo Cr, designados por **14** e **17** (Figura 6.9), observam-se duas bandas relativas a transições $d-d$ e centradas a 450-455 nm e a 630-635 nm ($\Delta\lambda=180$ nm), e que conferem uma coloração verde ao composto, o que indicia a presença de um hidroxocomplexo [54]. Segundo a literatura, as bandas relativas a estas transições para o complexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ encontram-se centradas a 405 e 575 nm, com um $\Delta\lambda \sim 170$ nm [54,63] e as bandas relativas ao hidroxocomplexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ estão localizadas a 430 e 590 nm ($\Delta\lambda=160$ nm) [63] e correspondem a transições do campo ligando do estado fundamental, 4A_g , para os estados excitados $^4T_{1g}$ e $^4T_{2g}$, respetivamente [64]. Estes dados comprovam o deslocamento das bandas de absorção para maiores comprimentos de onda, tal como o esperado pela substituição de um ligando H_2O por um ligando OH^- [54]. A título de comparação, inclui-se o espectro de refletância difusa obtido para o $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Figura 6.9A), que apresenta na mesma duas bandas, localizadas a 410 e 571 nm ($\Delta\lambda=160$ nm).

O posicionamento das bandas observadas para os compostos **14** e **17** encontra-se ainda mais desviado do que o observado para o complexo monodesprotonado, pelo que se supõe que as bandas observadas se devem à presença do catião $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$. Ambos os compostos apresentam duas bandas localizadas na mesma zona do visível, pelo que ambos os compostos **14** e **17** apresentam o mesmo contra-catão. A determinação da fórmula destes compostos caiu deste modo, nos dados obtidos por ICP, que apontam para a existência de um dos dois complexos $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ ou $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$. Pesados ambos os argumentos, acabou-se por se avançar com a escolha do hidroxocomplexo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^{2+}$, e acerto com os iões de Na^+ e H^+ , de acordo com os rácios encontrados nas análises de ICP.

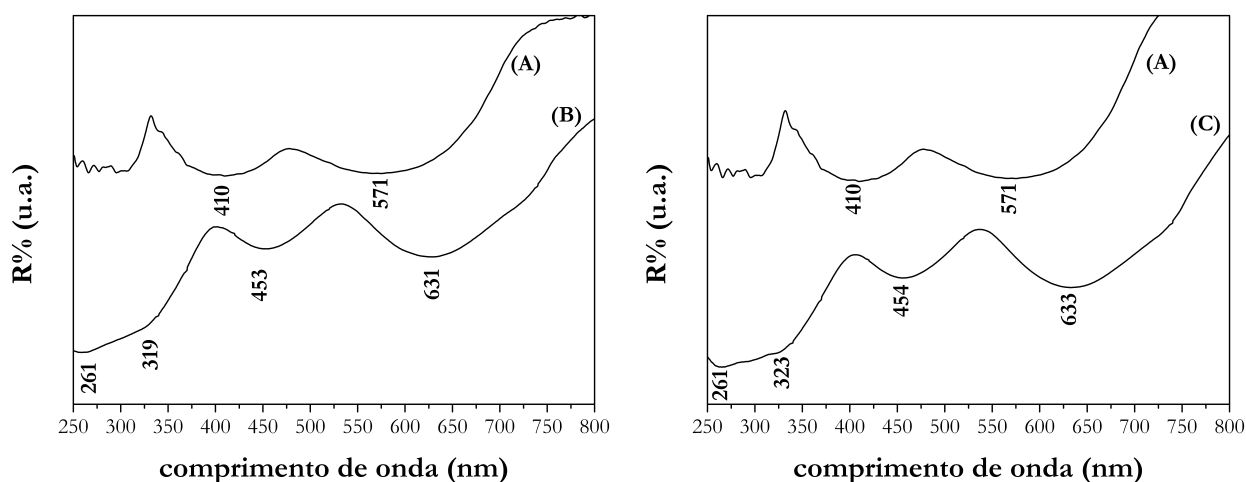


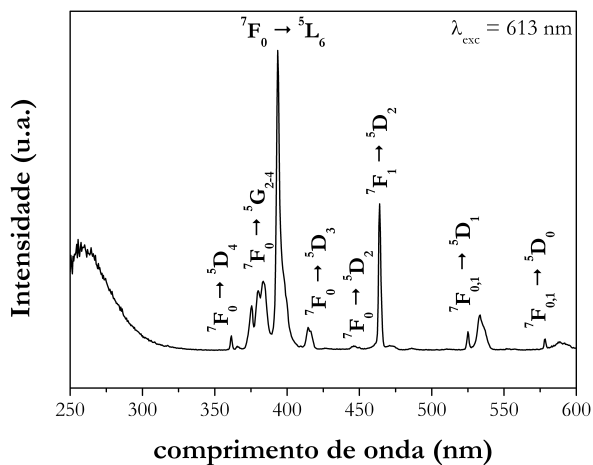
Figura 6.9. – Espectros de refletancia difusa dos compostos (A) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (B) $\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (14) e (C) $\text{H}_3\text{Na}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (17).

Realizaram-se ainda estudos de fotoluminescência para os compostos de Eu^{III} preparados (Figura 6.10 a Figura 6.12).

O espectros de excitação dos vários compostos apresentam todos uma banda larga centrada a 250 nm, resultante de processos de transferência de carga $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$ e $\text{O} \rightarrow \text{W}$ que ocorrem no interior do polioxoanião, diferindo depois na região do visível (Figura 6.10). Assim, enquanto que no espectro de excitação do composto de Al se podem observar várias bandas estreitas entre os 360 e os 550 nm, relativas às várias transições $f-f$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_{4-1}$, ${}^5\text{G}_{2-4}$, ${}^5\text{L}_6$ e ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_{2-0}$ (Figura 6.10A), no espectros dos compostos **15** e **17** (Figura 6.10B e C), observa-se apenas uma banda larga entre os 400 e os 550 nm, devido à presença dos metais de transição Fe e Cr. Nestes últimos espectros conseguem-se distinguir apenas um componentes a 454 nm, correspondente às transições intra $4f$ ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$.

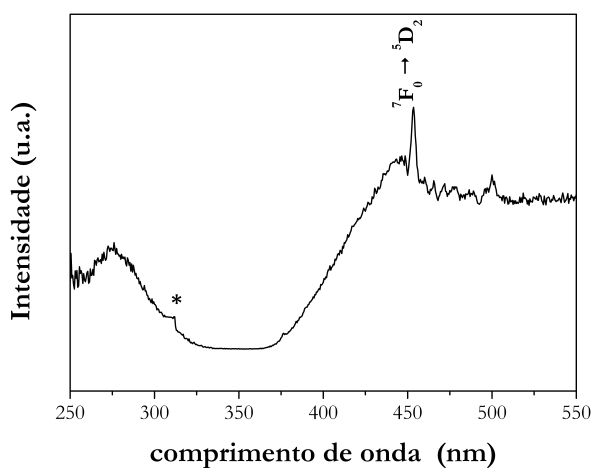
Observa-se ainda, nos espectros dos compostos **15** e **17**, bandas largas correspondentes a processos de transferência de carga associados aos metais de transição dos respectivos catiões.

(A)



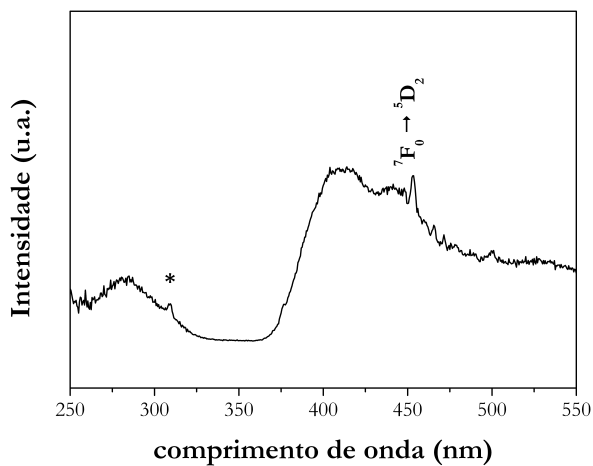
Transição	λ (nm)
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	361
${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_4$	375
${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_3$	380
${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$	384
${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	393
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	414
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	463
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	525
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	532
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$	578
${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_0$	588

(B)



Transição	λ (nm)
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	454

(C)



Transição	λ (nm)
${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	454

Figura 6.10. – Espectros de excitação, obtidos à temperatura ambiente (300 K), dos compostos (A) $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (16); (B) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15) e (C) $\text{H}_3\text{Na}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (17), monitorizados a 613 e 619 nm. Os asteriscos (*) denotam difração de segunda ordem, devido à radiação incidente.

Os espectros de emissão dos compostos **15** a **17** encontram-se reunidos nas Figura 6.11 e Figura 6.12. Em todos os casos, podem-se observar um conjunto de bandas estreitas relativas às várias transições $f-f$ ($^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$) do centro de Eu. O espectro do composto **16** apresenta bandas de emissão bem definidas, não se observando interferência do catião neste caso. O espectro de emissão do composto **17**, contendo o catião de Cr^{III} , apresenta bandas com uma intensidade mais baixa que os espectros dos restantes compostos analisados, o que estará associado ao facto do catião apresentar absorção no visível.

Analisando mais em pormenor o espectro do composto **16** (Figura 6.11), observa-se um conjunto de bandas correspondentes às várias transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$. A variação do comprimento de onda de excitação leva a uma variação da intensidade relativa destas bandas de emissão, bem como a largura a meia altura de cada uma dessas bandas, com o máximo de emissão a registar-se para uma excitação do centro de Eu^{III} a 394 nm (Figura 6.11). Este espectro encontra-se bastante próximo do observado para sais de Na^+ e K^+ do anião $Na_9[Eu(W_5O_{18})_2]^{9-}$ [53,65–68], o que sugere que o catião Al^{3+} não terá muita interferência com os processos de luminescência do $[Eu(W_5O_{18})_2]^{9-}$. Na análise dos espectros de emissão do composto $Na_7H_{19}\{[Eu_3O(OH)_3(H_2O)_3]_2Al_2(Nb_6O_{19})_5\} \cdot 47H_2O$ Yamase *et al.* não fazem referência a qualquer contribuição do Al^{3+} no espectro de emissão do polioxoniobato [69], vindo suportar esta hipótese.

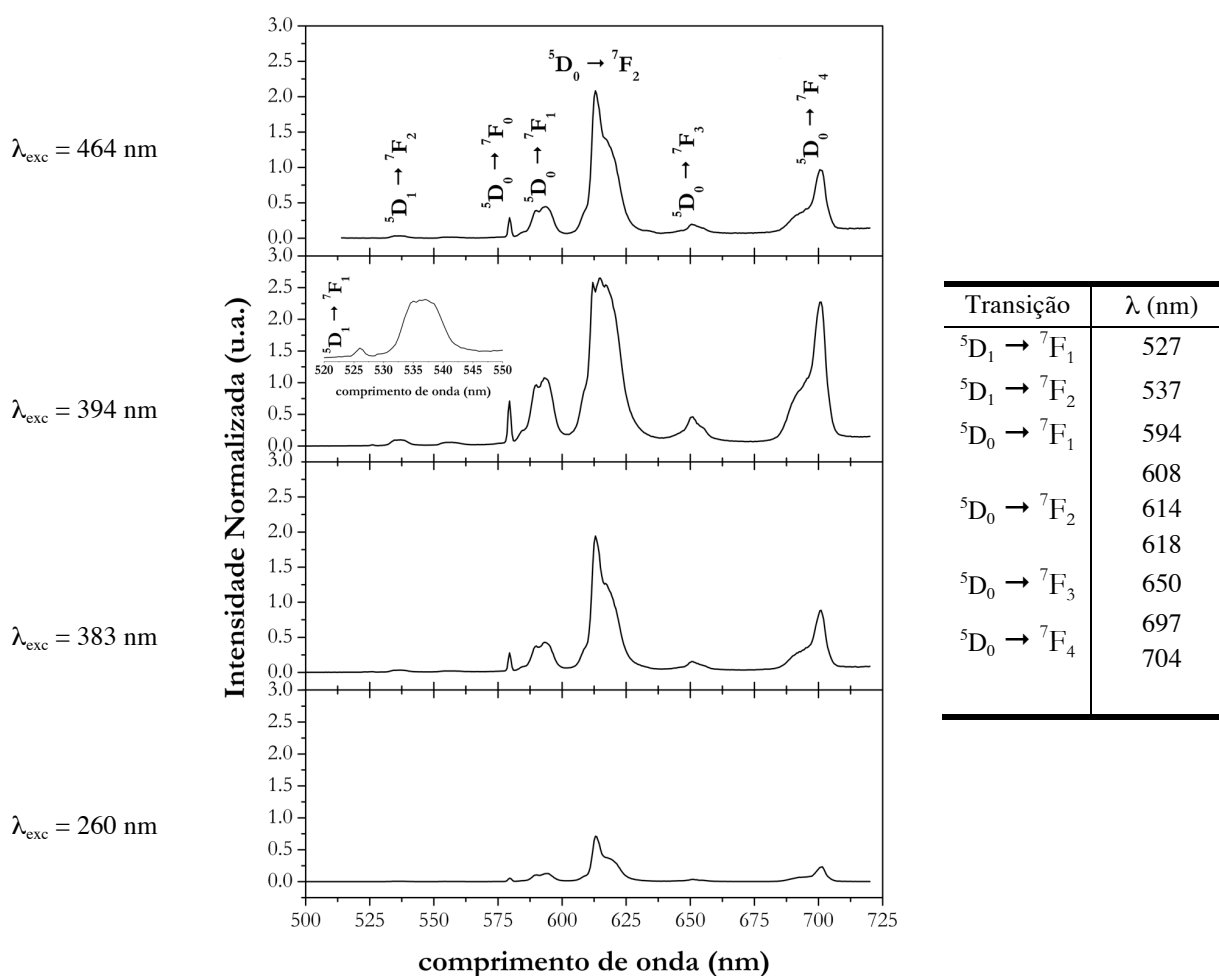


Figura 6.11. – Espectro de emissão à temperatura ambiente (300 K) do $[Al(H_2O)_6]_3[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 12H_2O$ (**16**).

Os espectros de emissão dos compostos **15** e **17** apresentam apenas quatro bandas, relativas às várias transferências electrónicas entre os níveis 5D_0 e $^7F_{1-4}$ (Figura 6.12) e ainda, no caso do composto **17**, de uma banda larga localizada a 700 nm, que se encontra sobreposta à banda relativa à transferência electrónica $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ [70].

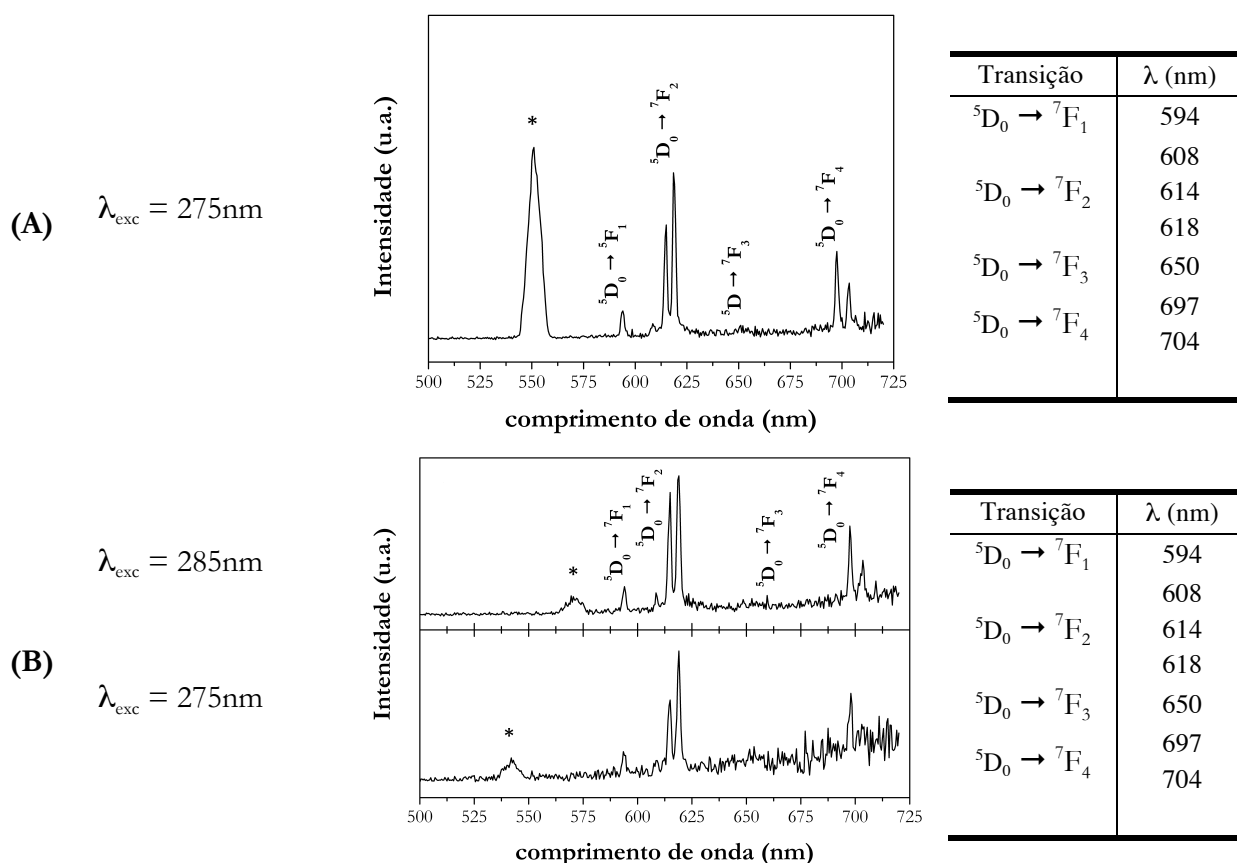


Figura 6.12. – Espectros de emissão dos compostos (A) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**15**) e (B) $\text{H}_3\text{Na}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**17**). Os asteriscos (*) indicam difração de segunda ordem devido ao comprimento de onda utilizado.

6.3 Conclusões

Os resultados deste capítulo demonstram a viabilidade da combinação de metais de transição com lantanopolioxotungstatos do tipo $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$), ao mostrarem que mesmo a reação de metais com um caráter vincadamente ácido como o Fe^{III} , o Al^{III} ou o Cr^{III} com estes polioxoaniões pode ocorrer sem a destruição do anião. Provavelmente, a estreita gama de pH a que estes polioxoaniões permanecem estáveis em solução, entre 5.5 e 8.5, colocaria um dos maiores entraves à utilização deste tipo de polioxoaniões na preparação de materiais *d-f* contendo polioxometalatos. Também significativo, o facto de estes compostos se obterem recorrendo a métodos vulgares de síntese de bancada, ao invés de métodos comuns na literatura, como a síntese

hidrotérmica. Este facto torna-se ainda mais relevante, pois os compostos aqui apresentados obtiveram-se por combinação direta dos metais de transição com os lantanopolioxoaniões previamente preparados, tendo-se mantido a identidade estrutural destes polioxotungstos.

A adição de metais de transição a estes lantanopolioxoaniões levou à formação imediata de um precipitado colorido. A rápida precipitação destes compostos, impediu a formação de materiais cristalinos ou micro-cristalinos, tal como mostram os difratogramas de raios-X de pós. Com a adição de Al^{III} , observou-se uma precipitação bastante mais lenta, com a solução a ficar turva apenas 30 minutos após a adição. Mesmo assim, os pós obtidos não apresentaram um carácter marcadamente cristalino, como se pode comprovar com os difratogramas de raios-X de pós.

De notar ainda que apesar do reduzido tempo no vaso reacional, ainda assim, os compostos obtidos apresentam mudanças na esfera de coordenação do metal de transição, com a transformação dos aquacomplexos de Fe e Cr (de cor laranja e roxa, respetivamente) em produtos de cor amarela e verde, indicativos da presença de ligandos hidroxó na esfera de coordenação.

Os estudos de luminescência apresentados vieram mostrar que a adição de metais como o Fe e o Cr a polioxoaniões contendo Eu vai interferir com as propriedades de luminescência destes aniões. Em causa, está o facto de estes metais exibirem bandas de absorção na mesma zona do espectro que o ião Eu^{3+} , havendo portanto uma sobreposição das bandas dos dois iões. Dos dois metais estudados, este efeito nota-se mais no composto de Cr, cujas bandas de transição $d-d$ se encontram sobrepostas com as bandas de transição $f-f$ do ião Eu^{3+} . No caso do composto de Fe, observa-se uma interação mais pequena, uma vez que o ião de Fe^{3+} apresenta apenas um ombro a 460 nm, que se estende até aos 500 nm. A análise dos espectros de excitação e emissão do composto **16** vem comprovar isso mesmo, uma vez que ainda se observa emissão de radiação por parte do centro de Eu^{3+} , ao passo que no composto **17** se observa uma emissão mais fraca.

6.4 Bibliografia

- [1] C. James, P.S. Willand, The rare earth cobaltcyanide, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 1497–1500.
- [2] S. von Náráy-Szabó, Die Strukturen von Verbindungen ABO_3 , “Schwesterstrukturen,” Naturwiss. 445 (1943) 1937.
- [3] G. Guiot-Guillain, Structure cristalline des ferrites de lanthane et de praseodyme, C. R. Hebdo. Seances Acad. Sci. Paris. 232 (1951) 1832–1833.
- [4] R.E.P. Winnpenny, The structures and magnetic properties of complexes containing 3d- and 4f-metals, Chem. Soc. Rev. 27 (1998) 447–452.

- [5] M. Sakamoto, K. Manseki, H. Ōkawa, *d–f* Heteronuclear complexes: synthesis, structures and physicochemical aspects, *Coord. Chem. Rev.* 219–221 (2001) 379–414.
- [6] C.E. Plénik, S. Liu, S.G. Shore, Lanthanide-transition-metal complexes: from ion pairs to extended arrays., *Acc. Chem. Res.* 36 (2003) 499–508.
- [7] O. Costisor, W. Linert, On polynuclear complexes in *3d–4f* system, *Rev. Inorg. Chem.* 25 (2011) 13–54.
- [8] J.-C.G. Bünzli, C. Piguet, Taking advantage of luminescent lanthanide ions, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 1048–1077.
- [9] C. Benelli, D. Gatteschi, Magnetism of lanthanides in molecular materials with transition-metal ions and organic radicals., *Chem. Rev.* 102 (2002) 2369–2388.
- [10] J.-C.G. Bünzli, C. Piguet, Lanthanide-containing molecular and supramolecular polymetallic functional assemblies, *Chem. Rev.* 102 (2002) 1897–1928.
- [11] B. Zhao, P. Cheng, X. Chen, C. Cheng, W. Shi, D. Liao, et al., Design and synthesis of *3d–4f* metal-based zeolite-type materials with a 3D nanotubular structure encapsulated “water” pipe, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3012–3013.
- [12] O. Guillou, C. Daiguebonne, M. Camara, N. Kerbellec, New 3-D La(III)–Cu(II)-containing coordination polymer with a high potential porosity, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 8468–8470.
- [13] S. Reinoso, Heterometallic *3d–4f* polyoxometalates: still an incipient field., *Dalt. Trans.* 40 (2011) 6610–6615.
- [14] M.T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [15] M.T. Pope, A. Müller, Polyoxometalate chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines, *Angew. Chem., Int. Ed.* 30 (1991) 34–48.
- [16] M.T. Pope, A. Müller, eds., *Polyoxometalate Chemistry: From Topology via Self-Assembly to Applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
- [17] D.-L. Long, R. Tsunashima, L. Cronin, Polyoxometalates: building blocks for functional nanoscale systems., *Angew. Chem., Int. Ed.* 49 (2010) 1736–1758.
- [18] B.S. Bassil, U. Kortz, Recent advances in lanthanide-containing polyoxotungstates, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 636 (2010) 2222–2231.
- [19] O. Oms, A. Dolbecq, P. Mialane, Diversity in structures and properties of *3d*-incorporating polyoxotungstates, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7497–7536.

- [20] J. Niu, S. Zhang, H. Chen, J. Zhao, P. Ma, J. Wang, 1-D , 2-D , and 3-D organic-inorganic hybrids assembled from Keggin-type polyoxometalates and 3*d*-4*f* heterometals, Cryst. Growth Des. 11 (2011) 3769–3777.
- [21] Z.-M. Zhang, Y.-G. Li, S. Yao, E. Wang, Hexameric polyoxometalates decorated by six 3*d*-4*f* heterometallic clusters., Dalt. Trans. 40 (2011) 6475–6479.
- [22] Y. Liu, D.Y. Shi, J.W. Zhao, X.Y. Wang, H.L. Cheng, L.J. Chen, et al., A novel 2D organic-inorganic hybrid 3*d*–4*f* polyoxometalate built by [Gd(α -PW₁₁O₃₉)₂]¹¹⁻ units and [Cu(Dap)₂]²⁺ bridges, Russ. J. Inorg. Chem. 37 (2011) 712–717.
- [23] S. Zhang, J. Zhao, P. Ma, H. Chen, J. Niu, J. Wang, Organic–inorganic hybrids based on monovacant Keggin-type silicotungstates and 3*d*-4*f* heterometals, Cryst. Growth Des. 12 (2012) 1263–1267.
- [24] J. Zhao, J. Luo, L. Chen, J. Yuan, H. Li, P. Ma, et al., Novel 1-D double-chain organic–inorganic hybrid polyoxotungstates constructed from dimeric copper–lanthanide heterometallic silicotungstate units, CrystEngComm. 14 (2012) 7981–7993.
- [25] S. Yao, J. Yan, H. Duan, Z. Zhang, E. Wang, Integration of Ln-sandwich POMs into molecular porous systems leading to self-assembly of metal – POM, Eur. J. Inorg. Chem. (2013) 4770–4774.
- [26] X. Fang, P. Kögerler, A polyoxometalate-based manganese carboxylate cluster, Chem. Commun. (2008) 3396–3398.
- [27] X. Fang, P. Kögerler, PO₄³⁻-mediated polyoxometalate supercluster assembly, Angew. Chem., Int. Ed. 47 (2008) 8123–8126.
- [28] Y. Li, Y. Li, Y. Wang, X. Feng, Y. Lu, E. Wang, A new supramolecular assembly based on triple-Dawson-type polyoxometalate and 3*d*-4*f* heterometallic cluster, Inorg. Chem. 48 (2009) 6452–6458.
- [29] T. Yu, C. Zhang, H. Pang, S. Li, H. Liu, A 3*d*-4*f* heterometallic 3D POMOF based on lacunary Dawson polyoxometalates, Dalt. Trans. 42 (2013) 16328–16333.
- [30] H. An, Y. Lan, Y. Li, E. Wang, N. Hao, D. Xiao, et al., A novel chain-like polymer constructed from heteropolyanions covalently linked by lanthanide cations: (C₅H₉NO₂)₂[La(H₂O)₇CrMo₆H₆O₂₄] · 11H₂O (Proline=C₅H₉NO₂), Inorg. Chem. Commun. 7 (2004) 356–358.
- [31] H. An, D. Xiao, E. Wang, C. Sun, L. Xu, Organic–inorganic hybrids with three-dimensional supramolecular channels based on Anderson type polyoxoanions, J. Molec. Struct. 743 (2005) 117–123.

- [32] H. An, D. Xiao, E. Wang, C. Sun, Y. Li, L. Xu, Synthesis and characterization of two new extended structures based on Anderson-type polyoxoanions, *J. Molec. Struct.* 751 (2005) 184–189.
- [33] H. An, D. Xiao, E. Wang, Y. Li, L. Xu, A series of new polyoxoanion-based inorganic-organic hybrids: $(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)\text{Ln}(\text{CrMo}_6\text{H}_6\text{O}_{24})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{La}$ and Nd) with a chiral layer structure, *New J. Chem.* 29 (2005) 667–672.
- [34] H. An, D. Xiao, E. Wang, Y. Li, X. Wang, L. Xu, Open-framework polar compounds: synthesis and characterization of rare-earth polyoxometalates $(\text{C}_6\text{NO}_2\text{H}_5)_2[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CrMo}_6\text{H}_6\text{O}_{24})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ and La), *Eur. J. Inorg. Chem.* (2005) 854–859.
- [35] J. Li, X. Yu, H. Wang, K. Xu, X. Wu, L. Hou, et al., A new inorganic–organic hybrid compound constructed from polyoxoanions and rare earth coordination complexes, *Trans. Met. Chem.* 31 (2006) 770–775.
- [36] D. Shi, M. Hu, C. Zhang, J. Li, Y. Chen, Synthesis and structure of a novel polyoxomolybdate lanthanide complex: $[\text{Er}_2(\text{H}_2\text{O})_{14}\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}][\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, *J. Chem. Crystallog.* 38 (2008) 695–700.
- [37] D.-M. Shi, F.-X. Ma, C.-J. Zhang, S. Lu, Y.-G. Chen, Self-assembly of polyoxometalate-supported Ln-H hydroxo/oxo clusters with 1D extended structure: $[\text{Ln}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_7\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_n \cdot 4n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}$), *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008) 758–763.
- [38] L. Zhao, S. Shen, H. Yu, Synthesis, crystal structure and characterization of a 1D polyoxometalate-based compound: $\{[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_7][\text{CrMo}_6\text{H}_6\text{O}_{24}]\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, *Z. Naturforsch., B J. Chem. Sci.* 63 (2008) 799–803.
- [39] X. Feng, W. Zhou, Y. Li, H. Ke, J. Tang, R. Clérac, et al., Polyoxometalate-supported $3d\text{-}4f$ heterometallic single-molecule magnets., *Inorg. Chem.* 51 (2012) 2722–2724.
- [40] W. Chen, Y. Li, Y. Wang, E. Wang, Z. Zhang, A new polyoxometalate-based $3d\text{-}4f$ heterometallic aggregate: a model for the design and synthesis of new heterometallic clusters., *Dalt. Trans.* (2008) 865–867.
- [41] B. Nohra, P. Mialane, A. Dolbecq, E. Rivière, J. Marrot, F. Sécheresse, Heterometallic $3d\text{-}4f$ cubane clusters inserted in polyoxometalate matrices., *Chem. Commun.* (2009) 2703–2705.
- [42] R.D. Peacock, T.J.R. Weakley, Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions, *J. Chem. Soc. A.* (1971) 1836–1839.

- [43] J. Iball, J.N. Low, T.J.R. Weakley, Heteropolytungstate complexes of the lanthanoid elements. Part III. Crystal structure of sodium decatungstocerate(IV)–water (1/30), *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (1974) 2021–2024.
- [44] M.A. AlDamen, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Gaita-Ariño, Mononuclear lanthanide single-molecule magnets based on polyoxometalate, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 8874–8875.
- [45] M.A. AlDamen, S. Cardona-Serra, J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, C. Martí-Gastaldo, et al., Mononuclear lanthanide single molecule magnets based on the polyoxometalates $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ and $[\text{Ln}(\beta_2\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$ ($\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb}$), *Inorg. Chem.* 48 (2009) 3467–3479.
- [46] J.M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, Magnetic polyoxometalates: from molecular magnetism to molecular spintronics and quantum computing, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 7464–7478.
- [47] T. Yamase, Chapter 243 - Luminescence of polyoxometallolanthanoates and photochemical nano-ring formation, in: J.-C.G. Bunzli, K.A. Gschneidner, K.P. Vitalij (Eds.), *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, Elsevier B.V., 2009: pp. 297–356.
- [48] M.T. Pope, Chapter 240 - Polyoxometalates, in: J.-C.G. Bunzli, K.A. Gschneidner, K.P. Vitalij (Eds.), *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, Elsevier B.V., 2007: pp. 337–382.
- [49] J. Xu, S. Zhao, W. Chen, M. Wang, Y.-F. Song, Highly efficient extraction and oxidative desulfurization system using $\text{Na}_7\text{H}_2\text{LaW}_{10}\text{O}_{36} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ in $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ at room temperature, *Chem. - Eur. J.* 18 (2012) 4775–4781.
- [50] L.P. Kazanskii, A.M. Golubev, I.I. Baburina, E.A. Torchenkova, V.I. Spitsyn, Vibration spectra of $[\text{XW}_{10}\text{O}_{36}]^{n-}$ heteropolyanions, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* 27 (1978) 1956–1960.
- [51] R. Shiozaki, A. Inagaki, A. Nishino, E. Nishio, M. Mackawa, H. Kominami, et al., Spectroscopic investigation of a series of sodium lanthanide decatungstates, $\text{Na}_7\text{H}_2\text{Ln}(\text{III})(\text{W}_5\text{O}_{18})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La-Yb}$): the contribution of $4f^n$ electrons to bonding interaction among $\text{Ln}(\text{III})$ and polyoxotungstates, *J. Alloys Compd.* 234 (1996) 193–196.
- [52] M. Inoue, T. Yamase, L.P. Kazanskii, NMR and UV spectra of lanthanide decatungstates $\text{LnW}_{10}\text{O}_{36}^{n-}$ and $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}$: a study of some peculiarities in spectra by the extended Hückel MO method, *Polyhedron*. 22 (2003) 1183–1189.
- [53] C.M. Granadeiro, Polioxometalatos: dos agregados moleculares a redes e materiais, Universidade de Aveiro, 2010.

- [54] F.A. Cotton, C.A. Murillo, M. Bochmann, R.N. Grimes, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th Edition, Wiley-Interscience, 1999.
- [55] C.M. Flynn Jr., Hydrolysis of inorganic iron(III) salts, *Chem. Rev.* 84 (1984) 31–41.
- [56] D.M. Kurtz Jr., Oxo- and hydroxo-bridged diiron complexes: a chemical perspective on a biological unit, *Chem. Rev.* 90 (1990) 585–606.
- [57] R.J. Knight, R.N. Sylva, Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25°C, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37 (1975) 779–783.
- [58] R.H. Byrne, D.R. Kester, Ultraviolet spectroscopic study of ferric hydroxide complexation, *J. Sol. Chem.* 7 (1978) 373–383.
- [59] C.J. Weschler, M.L. Mandich, T.E. Graedel, Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets, *J. Geophys. Res.* 91 (1986) 5189–5204.
- [60] L. Lopes, J. de Laat, B. Legube, Charge transfer of iron(III) monomeric and oligomeric aqua hydroxo complexes: semiempirical investigation into photoactivity, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 2505–2517.
- [61] A. Stefánsson, Iron(III) hydrolysis and solubility at 25 degrees C., *Environm. Sci. Technol.* 41 (2007) 6117–6123.
- [62] A. Stefánsson, T.M. Seward, A spectrophotometric study of iron(III) hydrolysis in aqueous solutions to 200 °C, *Chem. Geol.* 249 (2008) 227–235.
- [63] H. Stünzi, W. Marty, Early stages of the hydrolysis of chromium(III) in aqueous solution. 1. Characterization of a tetrameric species, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2145–2150.
- [64] L.S. Forster, The photophysics of chromium(III) complexes, *Chem. Rev.* 90 (1990) 331–353.
- [65] M.J. Stillman, A.J. Thomson, Emission spectra of some lanthanoid decatungstate and undecatungstosilicate ions, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (1976) 1138–1144.
- [66] G. Blasse, G.J. Dirksen, The luminescence of some lanthanide decatungstates, *Chem. Phys. Lett.* 83 (1981) 449–451.
- [67] G. Blasse, G.J. Dirksen, The luminescence of some lanthanide decatung-states and other polytungstates, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43 (1981) 2847–2853.
- [68] M. Sugeta, T. Yamase, Crystal structure and luminescence site of $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66 (1993) 444–449.

- [69] T. Yamase, T. Kobayashi, M. Sugeta, H. Naruke, Europium(III) luminescence and intramolecular energy transfer studies of polyoxometalloeuropates, *J. Phys. Chem. A*. 101 (1997) 5046–5053.
- [70] M. Yin, A.B. Yusov, A.M. Fedosseev, J.C. Krupa, Energy transfer in europium and terbium compounds formed with $[\text{Cr}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ and $[\text{Cr}_{0.1}\text{Al}_{0.9}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$ heteropolyanions, *J. Phys. Condens. Matter*. 14 (2002) 8743–8753.

CAPÍTULO 7 – Procedimentos experimentais

7.1 Preparação de compostos

Em conjunto com os compostos desenvolvidos neste trabalho, preparam-se alguns compostos já descritos na literatura, para efeitos de comparação/síntese dos compostos pretendidos e que se encontram referenciados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 – Compostos preparados já descritos na literatura.

Composto	Ref.
$K_7[PW_{11}O_{39}] \cdot 10H_2O$	[1]
$K_8[SiW_{11}O_{39}] \cdot 13H_2O$	[2]
$K_4[PW_{11}O_{39}Fe^{III}(H_2O)] \cdot 14H_2O$	[3]
$K_5[SiW_{11}O_{39}Fe^{III}(H_2O)] \cdot 14H_2O$	
$K_4[PW_{11}O_{39}Co^{II}(H_2O)] \cdot 16H_2O$	[4]
$K_4[PW_{11}O_{39}Mn^{III}(H_2O)] \cdot 13H_2O$	[5]
$Na_9[SmW_{10}O_{36}] \cdot 30H_2O$	[6,7]
$Na_9[EuW_{10}O_{36}] \cdot 25H_2O$	

De um modo geral, a síntese dos compostos contendo aniões de Keggin consistiu na preparação do polioxoanião pretendido, $[PW_{11}O_{39}M(H_2O)]^{n-}$ ($M = Fe^{III}$, Mn^{III} e $n = 4$; $M = Co^{II}$ e $n = 5$) ou $[SiW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]^{5-}$, seguido da adição *in situ* do contra-catião pretendido. Estes polioxoaniões obtêm-se facilmente por reação de uma solução aquosa de $[PW_{11}O_{39}]^{n-}$ ($X = P$ e $n = 7$; $X = Si$ e $n = 8$) com uma solução contendo o heterometal correspondente a um pH adequado [3,5-8]. Na preparação dos heteropolianióes $[PW_{11}O_{39}M(H_2O)]^{n-}$, optou-se pelo método da degradação alcalina de uma solução contendo $Na_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 21H_2O$ para a formação do anião $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ [5]; no caso do anião $[SiW_{11}O_{39}Fe(H_2O)]^{5-}$, a preparação do anião $[SiW_{11}O_{39}]^{8-}$ fez-se a partir de soluções de Na_2WO_4 , $Na_3WO_4 \cdot 2H_2O$ e $Na_2SiO_4 \cdot 5H_2O$, tal como indicado por Tézé *et al.* [2].

Para a síntese dos compostos contendo iões $[Ln(W_5O_{18})_2]^{9-}$ ($Ln = Sm^{III}$, Eu^{III}), preparou-se num primeiro passo o sal de potássio deste polianião [6,7], tendo-se posteriormente efetuado a adição de uma solução aquosa contendo o ião M^{3+} ($M = Al$, Cr , Fe) a uma solução aquosa do sal $Na_9[LnW_{10}O_{36}]$ aq. Justifica-se aqui a mudança de estratégia com o elevado pH a que se prepara o lantanopolioxometalato (pH 7), que pode levar à precipitação de óxidos dos metais M utilizados.

7.1.1 Reações com o catião 1-butil-3-metilimidazólio

A adição, a uma solução contendo qualquer um dos polioxoaniões de Keggin $[PW_{11}O_{39}Co^{II}(H_2O)]^{5-}$, $[PW_{11}O_{39}Mn^{III}(H_2O)]^{4-}$ ou $[SiW_{11}O_{39}Fe^{III}(H_2O)]^{5-}$, de uma solução aquosa

contendo BmimBr (Bmim = 1-butil-3-metilimidazólio) numa proporção molar ligeiramente superior à carga do anião, levou sempre à formação imediata de um precipitado que se identificou como o sal de Bmim de cada um dos polioxoaniões utilizados. Quando se adicionou a solução de BmimBr a uma solução aquosa contendo o polioxoanião $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$, obteve-se um de dois compostos, $\text{Bmim}_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Bmim}_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, dependendo do pH a que se dava a reação. Uma vez obtido o precipitado, procedeu-se então à sua recolha, lavagem com água fria e secagem, em vácuo, num excicador sobre sílica gel.

$(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1)

A uma solução quente de $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (10.52 g; 3.16 mmol; 50 cm³ H₂O) adicionou-se lentamente uma solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.515 g; 3.75 mmol; 5 cm³ H₂O). Observou-se a formação de um precipitado amarelo que se filtrou após arrefecimento à temperatura ambiente. Regulou-se então o pH da solução para valores entre 5 e 5.5 com KOH. Durante esta adição, apareceu um fino precipitado cor de tijolo que se separou por centrifugação. Após o reajuste do pH, adicionou-se então o BmimBr (3.3 g; 15.1 mmol; 5 cm³ H₂O), tendo-se imediatamente formado um precipitado amorfo de cor verde. Rendimento: 7.71 g (40%). Ponto de fusão: 190 °C.

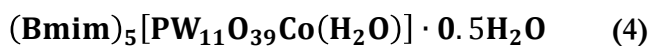
Conseguiu-se obter pequenos cristais de cor verde por dissolução de 0.5 g de **1** em 100 mL de água num balão de fundo redondo, mantido a 95 °C num banho de óleo e com uma coluna de condensação, seguido de um abaixamento da temperatura à velocidade de 2.5 °C h⁻¹ até se atingir a temperatura ambiente. Um método alternativo consiste na evaporação lenta de uma solução concentrada (~10⁻³M) de **1** em CH₃CN/H₂O 4:1 (v/v). Lavaram-se os cristais assim obtidos com água fria e secaram-se num excicador sobre sílica gel. Ambos os métodos permitem a obtenção de material cristalino com qualidade suficiente para a difração de raio-X de monocristal.

$(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)

Utilizou-se um procedimento idêntico ao indicado para o composto **1**, mas com o pH ajustado a 2.5 com HCl. A adição de BmimBr levou à precipitação de um pó amarelo. Rendimento: 6.55 g (71%). Ponto de fusão: 220 °C.

$(\text{Bmim})_5[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3)

A uma solução quente de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6.06g; 18.36 mmol; 10 cm³ H₂O, 90 °C), adicionou-se gota-a-gota 11 mL de uma solução de HCl 4M, seguidos de 5 cm³ de uma solução aquosa de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.38 g; 1.77 mmol). Adicionou-se então rapidamente 1.7 mL de HCl 4M, tendo-se deixado depois a solução em agitação durante 60 min [2]. Seguiu-se então a adição de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1.06 g; 2.37 mmol; 8 cm³ de H₂O), após o qual se deixou a solução arrefecer até à temperatura ambiente. Juntou-se KOH gota-a-gota, de modo a subir o pH até 5.4. Durante este processo, observou-se a formação de um precipitado vermelho que se removeu por centrifugação e reajustou-se o pH. A adição de um pequeno excesso de BmimBr (1.84 g; 8.40 mmol; 10 cm³ H₂O), levou à formação de uma pasta viscosa amarela, correspondente ao sal de Bmim pretendido. Separou-se então esta pasta da solução-mãe por decantação e deixou-se secar ao ar, obtendo-se assim um composto com 7-8 águas de hidratação. Em alternativa, pode-se moer esta pasta com uma pequena quantidade de acetonitrilo ou éter etílico, de modo a se obter o composto indicado. Rendimento: 4.34 g (74%). Ponto de fusão: 210 °C.



Seguiu-se um procedimento idêntico a **1**, mas com adição de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.90 g; 3.78 mmol; 5 cm^3 H_2O). A adição de 3.4 g (15.5 mmol; 5 cm^3 H_2O) de BmimBr, fez precipitar um pó amorfo cor de rosa correspondente ao sal pretendido. Rendimento: 7.78 g (68%). Ponto de fusão: 210 °C.

Conseguiu-se obter pequenos cristais de cor rosa, de fórmula $\text{Na}_2\text{K}(\text{Bmim})_2[\text{PW}_{11.2}\text{O}_{39}\text{Co}_{0.8}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**4a**), por evaporação da solução-mãe à temperatura ambiente com qualidade suficiente para a difração de raios-X de monocristal.

A repetição da síntese, mas agora com a utilização de NaOH para ajustar o pH e a adição de 4.8 g (21.9 mmol; 10 cm^3 H_2O) de BmimBr originou um precipitado cor de vinho com a mesma fórmula de **4**. No entanto, o material cristalino obtido por evaporação da solução mãe restante, apresenta como fórmula $\text{Na}_2(\text{Bmim})_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})][\text{PW}_{11.17}\text{O}_{39}\text{Co}_{0.83}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**4b**).



Do mesmo modo que em **1**, alcalinizou-se uma solução aquosa de $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (10.52 g; 3.16 mmol; 50 cm^3 H_2O), com KOH até um pH entre 5 e 5.5. Aqueceu-se esta solução a uma temperatura de cerca 90 °C e fez-se a adição de uma solução de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.7 g; 4.14 mmol; 10 cm^3 H_2O), seguida da adição de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1.27 g; 4.70 mmol; 5 cm^3 H_2O), de modo a oxidar o Mn^{II} a Mn^{III} , deixando-se a solução a reagir durante 30 min de modo a garantir a completa oxidação do Mn^{II} . Após a solução arrefecer até à temperatura ambiente, juntou-se uma solução de BmimBr (3.4 g; 15.1 mmol; 5 cm^3 H_2O), obtendo-se um pó amorfo cor violeta. Rendimento: 7.3 g (71%). Ponto de fusão: 220 °C.

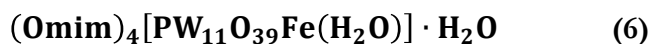
Tabela 7.2. – Resultados das análises elementares, em percentagem, dos compostos preparados por adição de 1-butil-3-metilimidazólio a uma solução contendo polioxoaniões de Keggin. Em parênteses, indicam-se os valores calculados.

Composto	C	H	N	H ₂ O	%TG
$(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (1)	13.13 (13.96)	2.22 (2.21)	4.06 (4.07)	0.13 (0.26)	21.12 (21.52)
$(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2)	12.53 (11.56)	2.24 (1.94)	3.63 (3.37)	0.23 (0.54)	18.60 (18.74)
$(\text{Bmim})_5[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3)	13.05 (13.66)	2.20 (2.44)	3.51 (3.98)	2.33 (2.05)	22.58 (23.49)
$(\text{Bmim})_5[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (4)	13.33 (13.84)	2.39 (2.40)	4.05 (4.04)	0.27 (0.10)	21.50 (21.10)
$(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5)	10.34 (11.56)	1.80 (1.94)	3.38 (3.37)	0.55 (0.54)	17.85 (17.83)

7.1.2 Reações com o catião 3-metil-1-octilimidazólio

Os compostos prepararam-se por adição de uma solução aquosa contendo OmimBr (Omim = 1-octil-3-metilimidazólio a uma solução aquosa dos polioxometalatos $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$, $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$ ou $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ numa proporção molar ligeiramente superior à carga do anião. Da reação obteve-se logo um precipitado (posteriormente identificado como o sal

de Omim de cada um dos polioxoaniões utilizados), que se filtrou, lavou com água e secou num excitador sobre sílica gel.



O procedimento seguido repete o indicado para o composto **1**. Assim, preparou-se uma solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.758 g; 1.876 mmol; 5 cm³) que se juntou lentamente a uma solução quente de $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (5.26 g; 1.58 mmol; 25 cm³ H₂O). Durante a adição, observou-se a formação de um precipitado amarelo que se filtrou após arrefecimento à temperatura ambiente. Adicionou-se então KOH, de modo a levar o pH da solução para valores entre 5 e 5.5. No decurso desta adição, formou-se um precipitado cor de tijolo que se recolheu por centrifugação. Reajustou-se o pH da solução e adicionou-se uma solução contendo OmimBr (1.92 g; 6.98 mmol; 5 cm³ H₂O). Formou-se um precipitado amarelo que se separou e lavou. Rendimento: 4.03 g (74%). Ponto de fusão: 220 °C.



Procedeu-se como indicado para **6**, mas adicionando $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.41 g; 1.72 mmol; 5 cm³ H₂O) à solução de $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (5.26 g; 1.58 mmol; 25 cm³ H₂O). Após arrefecimento até à temperatura ambiente e ajustamento do pH para 5-5.5, juntou-se o OmimBr (2.34 g; 8.50 mmol; 5 cm³ H₂O), o que levou à precipitação de um pó cor de vinho. Rendimento: 3.92 g (72%). Ponto de fusão: 215 °C.



Do mesmo modo que em **5**, misturou-se uma solução de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.34 g; 2.01 mmol; 5 cm³ H₂O) a uma solução quente (T ~90 °C) contendo 5.25 g de $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ (1.58 mmol; 25 cm³ H₂O) e previamente alcalinizada a pH 5.0-5.5 com KOH. Fez-se então a adição de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.653 g; 2.35 mmol; 5 cm³ H₂O) para oxidar o Mn^{II} a Mn^{III} e deixou-se reagir durante 30 min. Deixou-se arrefecer a mistura reacional até à temperatura ambiente e juntou-se OmimBr (1.92 g; 6.98 mmol; 5 cm³ H₂O), obtendo-se um precipitado violeta, que se filtrou e lavou. Rendimento: 3.88 g (71%). Ponto de fusão: 220 °C.

Tabela 7.3. – Resultados das análises elementares, em percentagem, dos compostos preparados por adição de 1-butil-3-metilimidazólio a uma solução contendo polioxoaniões de Keggin. Em parênteses, indicam-se os valores calculados.

Composto	C	H	N	H ₂ O	%TG
$(\text{Omim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6)	16.76 (16.32)	2.71 (2.68)	3.32 (3.17)	0.40 (0.51)	24.21 (22.51)
$(\text{Omim})_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7)	16.36 (16.30)	2.69 (2.71)	3.24 (3.17)	0.57 (0.51)	21.52 (22.52)
$(\text{Omim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Mn}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})]$ (8)	16.09 (16.33)	2.62 (2.68)	3.20 (3.17)	0 (0.00)	22.85 (22.12)

7.1.3 Reações com o catião tri-hexil(tetradecil)fosfônio

Na preparação destes compostos, adiu-se uma solução metanólica de brometo de trihexil(tetradecil)fosfônio (THTPBr) a uma solução aquosa contendo aniões de Keggin do tipo $[PW_{11}O_{39}M(H_2O)]^n$, ($M = Fe^{III}$, Mn^{III} e $n = 4$; $M = Co^{II}$ e $n = 5$) numa proporção molar ligeiramente inferior à carga do anião. Observou-se a formação de duas fases: uma orgânica, de cor clara, e devido à presença do sal de fosfônio e a outra, contendo o polioxometalato. Deixou-se a mistura a agitar durante aproximadamente 60 minutos de modo a que o polioxometalato migrasse para a fase orgânica, o que se podia observar por alteração da cor da fase orgânica. No final, separou-se esta fase por decantação. Lavaram-se com metanol todos os compostos assim obtidos e secaram-se a 60 °C até se obter um peso constante.



O procedimento efetuado seguiu o indicado para o composto **6**. Assim, preparou-se uma solução aquosa de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.758 g; 1.876 mmol; 5 cm³) que se adicionou gota-a-gota a uma solução quente de $Na_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 21H_2O$ (5.26 g; 1.58 mmol; 25 cm³ H₂O). Durante a adição, observou-se a formação de um precipitado amarelo que se filtrou depois de a mistura arrefecer até à temperatura ambiente. Juntou-se então KOH, até o o pH da solução se situar entre 5 e 5.5. No decurso desta adição, formou-se um precipitado cor de tijolo que se recolheu por centrifugação. Reajustou-se o pH da solução e adiu-se uma solução metanólica de THTPBr (3.38 g; 6.00 mmol; 5cm³). Formou-se uma segunda fase que se deixou a agitar por *ca.* 60 min. Durante este a agitação, a cor fase orgânica passou gradualmente a amarelo torrado. Deixou-se depositar a fase orgânica no fundo do vaso reacional e removeu-se a solução mãe por decantação. Rendimento: 7.06 g.



Seguiu-se a síntese indicada em **9**, mas adicionando agora $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.41 g; 1.72 mmol; 5 cm³ H₂O). Após arrefecimento até à temperatura ambiente e ajustamento do pH para 5-5.5, juntou-se o THTPBr (4.23 g; 7.50 mmol; 5 cm³ MeOH), com formação de uma segunda fase. A mistura reacional ficou a agitar durante *ca.* 60 min, após os quais se deixou depositar um líquido cor de vinho no fundo do vaso reacional. Rendimento: 8.21 g.



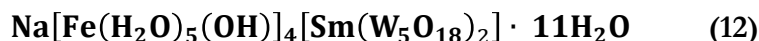
Tal como indicado em **9**, misturou-se uma solução de $MnSO_4$ (0.25 g; 1.65 mmol; 5 cm³ H₂O) a uma solução quente contendo 5.25 g de $Na_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 21H_2O$ (1.58 mmol; 25 cm³ H₂O). Fez-se a adição de KOH de modo a levar o pH a 5-5.5, e depois de $K_2S_2O_8$ (0.653 g; 2.35 mmol; 5 cm³ H₂O) para oxidar o Mn^{II} a Mn^{III} . Por último, juntou-se THTPBr (1.92 g; 6.98 mmol; 5 cm³ H₂O) e deixou-se agitar durante 60 min, obtendo-se um líquido avermelhado, que se separou por decantação e lavou como acima indicado. Rendimento: 7.09 g.

Tabela 7.4. – Resultados das análises elementares, em percentagem, dos compostos preparados por adição de trihexil(tetradecil)fosfónio a uma solução contendo polioxoaniões de Keggin. Em parênteses, indicam-se os valores calculados.

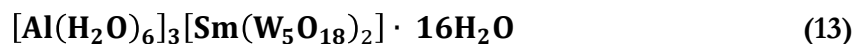
Composto	C	H	H ₂ O	%TG
(THTP) ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ Fe ^{III} (H ₂ O)] (9)	32.65 (32.80)	5.76 (5.89)	0.00 (0.00)	40.70 (41.68)
(THTP) ₅ [PW ₁₁ O ₃₉ Co ^{II} (H ₂ O)] (10)	37.01 (37.15)	6.76 (6.66)	0.00 (0.00)	46.53 (47.11)
(THTP) ₄ [PW ₁₁ O ₃₉ Mn ^{III} (H ₂ O)] (11)	32.93 (32.81)	5.98 (5.89)	0.00 (0.00)	41.47 (41.69)

7.1.4 Reações com lantanopolioxometalatos

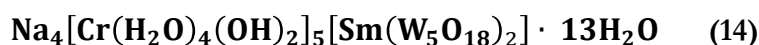
A adição de uma solução aquosa contendo uma solução aquosa de um metal M³⁺ (M = Fe, Cr, Al) a uma solução contendo o sal de sódio do polianião [LnW₁₀O₃₆]⁹⁻ (Ln = Sm, Eu) levou à formação de um precipitado contendo tanto o lantanopolioxometalato como o heterometal. Em todos os casos, filtrou-se este precipitado e lavou-se com água e deixou-se secar num excicador em vácuo, sobre sílica gel.



A uma solução aquosa de Na₉[SmW₁₀O₃₆]·30H₂O (1.00 g; 0.30 mmol; 20 cm³ H₂O) adicionou-se lentamente uma solução de Fe(NO₃)₃·9H₂O (0.38 g; 0.94 mmol; 5 cm³ H₂O). Observou-se a formação de um precipitado amarelo que se recolheu conforme descrito anteriormente.



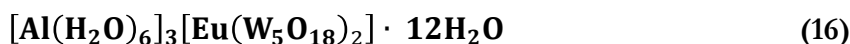
Utilizou-se um procedimento idêntico ao indicado para o composto 12, mas agora com adição de Al(NO₃)₃·9H₂O (0.35 g; 0.93 mmol; 5 cm³ H₂O). Observou-se a formação gradual de um precipitado branco, que se recolheu e lavou como acima indicado.



Tal como em 12, adicionou-se uma solução de Cr(NO₃)₃·9H₂O (0.37 g; 0.92 mmol; 5 cm³ H₂O) a uma solução contendo Na₉[SmW₁₀O₃₆]·30H₂O (1.00 g; 0.30 mmol; 20 cm³ H₂O), tendo-se observado a formação imediata de um precipitado verde, que se recolheu segundo o processo anteriormente indicado.



A adição de 0.38 g (0.94 mmol; 5 cm³ H₂O) de Fe(NO₃)₃·9H₂O a uma solução aquosa contendo 1.00 g Na₉[EuW₁₀O₃₆]·25H₂O (1.00 g; 0.31 mmol; 20 cm³) levou à formação imediata de um precipitado amarelo, que se recolheu conforme previamente descrito.



O procedimento seguido repete o indicado em **15**, mas agora com a adição de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.37 g; 0.99 mmol; 5 cm³ H₂O). Observou-se a formação gradual de um precipitado branco, que se processou como acima descrito.



Repetiu-se o procedimento seguido indicado em **15**, mas agora com a adição de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.38 g; 0.95 mmol; 5 cm³ H₂O). Observou-se a formação imediata de um precipitado verde, que se processou como acima descrito.

Tabela 7.5. – Resultados das análises elementares, em percentagem, dos lantanopolioxometalatos compostos preparados. Em parênteses, indicam-se os valores calculados. Ln = Eu, Sm; M = Al, Fe, Cr.

Composto	ICP	TGA
	(W; Ln; M; Na)	H ₂ O
$\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (12)	53.6; 2.0; 7.6; 0.45 (53.1; 4.4; 6.4; 0.66)	18.20 (18.54)
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (13)	56.2; 2.5; 2.7; 0.0 (56.4; 4.6; 2.5; 0.0)	18.89 (18.80)
$\text{Na}_4[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Sm}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (14)	50.5; 2.1; 6.2; 9.3 (50.5; 4.1; 7.2; 2.5)	20.77 (20.93)
$\text{Na}[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]_4[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (15)	54.8; 2.3; 7.8; 0.74 (54.2; 4.5; 6.6; 0.68)	16.01 (16.14)
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]_3[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (16)	54.0; 4.6; 3.3; 0.1 (57.7; 4.8; 2.54; 0.0)	17.00 (16.95)
$\text{H}_3\text{Na}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]_5[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (17)	52.7; 5.5; 7.0; 0.14 (52.3; 4.3; 7.4; 2.63)	16.44 (16.76)

7.2 Instrumentação e métodos

Caracterizaram-se todas as amostras, tanto por técnicas estado sólido como por técnicas de solução.

Quando necessário (técnicas de espectroscopia eletrónica, análise elementar, difração de raios-X de pó, análises térmicas), moeu-se previamente as amostras num almofariz de ágata.

Para as técnicas de solução, e sempre que necessário, a dissolução das amostras nos solventes apropriados ocorreu com o auxílio de um aparelho de ultrassons, tendo-se deixado as soluções a repousar, de modo a garantir a total dissolução dos sólidos.

7.2.1 Espectroscopia de absorção de infravermelho

Os espectros de absorção de infravermelho (FTIR) apresentados obtiveram-se com auxílio de um espectrofotômetro Mattson 7000 FTIR, recorrendo a pastilhas de KBr. No caso dos líquidos iônicos preparados (compostos **9** a **11**), colocou-se uma pequena quantidade de composto em cima de uma pastilha de KBr. Em todos os casos, os espectros obtidos resultam da acumulação de 64 varrimentos consecutivos, com uma resolução de 3.0 cm^{-1} , na gama de 4000 a 400 cm^{-1} .

Os espectros de FTIR-ATR, também obtidos para os compostos **9** a **11**, obtiveram-se com o mesmo aparelho, agora equipado com um acessório de ATR horizontal de reflexão única (Golden Gate), colocando as amostras sobre o cristal com a ajuda de uma espátula. Neste caso, obtiveram-se espectros resultantes da acumulação de 256 varrimentos consecutivos, na gama de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4.0 cm^{-1} . Entre amostras, procedeu-se à limpeza do cristal com etanol ou acetona e nova medição de um branco.

7.2.2 Espectroscopia de ultravioleta/visível

Tanto os espectros de refletância difusa como os de absorvância em solução se obtiveram utilizando um espectrofotômetro Jasco V-560.

Para os espectros de refletância difusa, utilizou-se como referência o MgO e uma largura de banda de 2.0 cm .

Os espectros em solução obtiveram-se a partir de soluções de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ 4:1 (para os compostos **1** a **8**), metanol ou acetonitrilo (compostos **9** a **11**) para concentrações entre $2 \times 10^{-3}\text{ M}$ e 10^{-5} M . Utilizaram-se células de quartzo de 1 e 10 mm de percurso óptico conforme necessário.

7.2.3 Análises térmicas

As análises termogravimétricas e as análises de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) ocorreram ao ar, com uma velocidade de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, com sistemas Shumadzu TGA-50 e DSC-50, respetivamente. Nas análises termogravimétricas, calcularam-se os valores de perda de massa total (%TG) assumindo uma decomposição do composto numa mistura de óxidos até uma temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$.

A determinação dos pontos de fusão ocorreu com o auxílio de um aparelho Barnstead Electrothermal A9100, com uma velocidade de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Para os estudos combinados de degradação térmica/FTIR, aqueceram-se as amostras num cadinho de porcelana numa mufla com uma velocidade de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até à temperatura pretendida, seguindo-se um tempo de estabilização de 45 min . De seguida, retirou-se uma pequena porção que se deixou arrefecer até à temperatura ambiente num excicador sobre sílica gel, após o qual se tirou o espectro de infravermelho utilizando uma pastilha de KBr. Obtiveram-se espectros a cada $25\text{ }^\circ\text{C}$, no intervalo entre 100 e $600\text{ }^\circ\text{C}$.

As análises elementares efetuadas à parte orgânica (C, H, N) realizaram-se num aparelho Lexus CHNS-952 por combustão das amostras a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

7.2.4 Ressonância magnética nuclear

Para os espectros de RMN em solução (^1H e ^{31}P), dissolveram-se as amostras em dimetilssulfóxido deuterado ($\text{dms}\text{-d}_6$). As medições ocorreram num espectrómetro Bruker AXM 300, em porta-amostras de 5 mm. Utilizaram-se como referências o tetrametilsilano (^1H) e o H_3PO_4 , a 85% (^{31}P).

Os espectros de RMN no estado sólido com rotação de ângulo mágico (MAS-RMN) de ^{31}P obtiveram-se num espectrofotómetro Bruker Advance 400 à frequência de 181.97 MHz e velocidade de rotação de 10 kHz. A aquisição dos espectros deu-se com pulsos de 90° , utilizando H_3PO_4 como referência externa.

7.2.5 Difração de raios-X

Os difractogramas de raios-X de pós obtiveram-se num difratómetro Philips X' Pert MPD, utilizando radiação $\text{K}\alpha(\text{Cu})$ com um monocromador de grafite curvo, uma área de incidência fixa de 10 mm^2 e um porta amostras liso, numa configuração óptica Bragg-Brentano para-focal. Recolheram-se os dados de acordo com o método de aquisição incremental (passo 0.02° a cada 5 s) na gama de $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$.

A aquisição dos dados de raios-X de monocristal das estruturas cristalinas fez-se num espectrómetro Bruker CCD APEX II e grafite, com radiação monocromática $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$), à temperatura de 150(2) K. Os cristais do composto $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ distavam 45 mm do CCD, com um tempo de exposição de 120 s; os restantes compostos, $\text{Na}_2(\text{Bmim})_8[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})][\text{PW}_{11.17}\text{O}_{39}\text{Co}_{0.83}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{K}(\text{Bmim})_2[\text{PW}_{11.2}\text{O}_{39}\text{Co}_{0.8}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ficaram à distância de 50 mm do CCD (tempo de exposição de 100s). O tratamento dos dados, incluindo a correção de absorção (“multi-scan”), efetuou-se com um conjunto de programas da SAINT-NT, fornecidos pela BRUKER AXS. Na resolução das estruturas, utilizou-se uma combinação de métodos diretos e por diferenciais de Fourier empregando o programa SHELXS [8]. Para os refinamentos utilizou-se o método dos quadrados mínimos em matriz completa do SHELXL [8].

A estrutura cristalina do $(\text{Bmim})_{10}[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe})_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ contém 5 átomos de W desordenados, W(16), W(17), W(20), W(21) e W(22) em duas posições distintas, cujas ocupações se refinaram como x e $1-x$, com $x = 0.599, 0.568, 0.861, 0.822$ e 0.800 respetivamente. Para a mesma estrutura, encontraram-se quatro átomos de carbono de um catião Bmim^+ independente desordenados (correspondentes ao substituinte *n*-butilo), cujas taxas de ocupação se refinaram como x e $1-x$, com $x = 0.467$. Os parâmetros térmicos dos cátions restantes Bmim^+ apresentaram valores elevados, sugerindo que estes iões também se encontravam desordenados. Para além disso, as posições atómicas dos dois últimos átomos de carbono da cadeia *n*-butilo do décimo catião Bmim^+ estavam razoavelmente discerníveis dos últimos mapas de Fourier. Nestas circunstâncias, tentou-se refinar a estrutura com vários modelos de desordem adicional, sempre sem sucesso. Assim, refinaram-se alguns átomos de azoto e carbono pertencentes a estes cátions com fatores de temperatura isotrópicos, ao passo que o refinamento do substituinte *n*-butilo supramencionado se fez com uma restrição nas distâncias C–C de 1.5 \AA e fatores de temperatura isotrópicos de 0.05 \AA^2 . Também se refinou o anel de metilimidazólio do décimo catião, com restrição nas distâncias C–N e

C–C de 1.4 Å. O refinamento dos restantes átomos de carbono fez-se através de desvios térmicos anisotrópicos. A molécula de água refinou-se com um fator de ocupação de 0.5. Incluíram-se os átomos de hidrogénio das ligações C–H (refinados com parâmetros isotrópicos 1.2 vezes superiores aos dos átomos a que se encontram ligados) nas posições calculadas, ao invés dos hidrogénios da molécula de água, que não se colocaram por permanecerem indetetáveis a partir dos mapas de Fourier finais.

A estrutura cristalina $\text{Na}_2\text{K}(\text{Bmim})_2[\text{PW}_{11.2}\text{O}_{39}\text{Co}_{0.8}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ possui dois átomos de W, W11 e W12, parcialmente substituídos por Co, Co11 e Co12; refinou-se a taxa de substituição como x e $1-x$, em que $x = 0.55$ (W11), 0.64 (W12) respectivamente. Três moléculas de água encontram-se refinadas com taxa de ocupação 0.5. Fez-se o refinamento anisotrópico dos parâmetros térmicos de todos os átomos excepto os protões. Colocaram-se os átomos de hidrogénio das ligações C–H nas posições calculadas, ao contrário dos hidrogénios das moléculas de água, não se colocaram, por não se ter conseguido detectar a sua posição a partir dos mapas de Fourier.

A estrutura cristalina $\text{Na}(\text{Bmim})_4[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ apresenta dois aniões de Keggin de fórmula $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{5-}$. Num deles, estão presentes 11 átomos de W e um átomo de Co. No outro anião de Keggin, três átomos de W, W(21), W(22) e W(23), estão parcialmente substituídos por Co, Co21, Co22 e Co23; refinou-se a sua taxa de substituição como x e $1-x$, em que $x = 0.50$ (W21), 0.33 (W22) e 0.17 (W23) respectivamente. Por outro lado este anião Keggin contém 3 átomos de W desordenados, W(18), W(19), W(20) e em duas posições distintas, cujas ocupações foram refinadas como x e $1-x$, com $x = 0.875$, 0.875 e 0.75 , respetivamente. Um catião Bmim^+ apresenta factores de temperatura um pouco elevados, pelo que não se refinou anisotropicamente. Dos três catiões Na^+ presentes na estrutura cristalina dois possuem uma ocupação de 0.5. Para todos os restantes átomos excepto os protões, fez-se um refinamento anisotrópico. Tal como nos restantes casos, incluíram-se os átomos de hidrogénio das ligações C–H nas posições calculadas; porém, os hidrogénios das moléculas de água não estão colocados por permanecerem indetetáveis a partir dos mapas de Fourier.

Para a preparação dos diagramas de estruturas e empacotamento cristalino utilizou-se o programa Diamond 3.

7.2.6 Medições electroquímicas

As medições voltamétricas realizaram-se à temperatura ambiente (*ca.* 20 °C), com um potenciostato controlado por computador (PGSTAT-12/programa GPES da Autolab EcoChemie, Holanda). No caso dos eléctrodos de pasta de carbono modificados com BmimCl , utilizou-se um analisador electroquímico BAS 100B/W (da Bioanalytical Systems) ligado a uma célula Cell Stand BAS-C2. Em todas as medições utilizou-se uma célula de três eléctrodos, com um fio de Pt (BAS-MW 1032) como o contra-eléctrodo e um eléctrodo de referência Ag/AgCl (KCl , sat) (BAS-MF 2052).

Para os compostos **1** a **5**, utilizou-se como eléctrodo de trabalho, um eléctrodo de pasta de carbono (CPE), preparado diariamente por enchimento da cavidade um eléctrodo BAS MF-2010 (3.0 de diâmetro) com uma pasta manualmente preparada por mistura manual num almofariz de ágata de 0.5 cm³ de óleo mineral (com qualidade para espectroscopia de FTIR) com 1 g de pó de grafite (Sigma, tamanho de partícula <20 µm) (o que dá uma proporção de *ca.* 30/70 p/p) e 1 mg de

composto. De seguida, passou-se o eléctrodo por uma folha de papel limpa, de modo a obter uma superfície limpa e ativou-se o eléctrodo efectuando 10 varrimentos cíclicos sucessivos entre 900 mV e -800 mV numa solução tampão a pH 2.0 e com uma velocidade de varrimento de 100 mV s⁻¹.

Para as medições efetuadas com os compostos **9** a **11**, utilizou-se um eléctrodo de carbono vítreo modificado [9,10]. Preparou-se uma solução diluída (*ca.* 1 mM) de cada um dos compostos **9** a **11** em dicloroetano e fez-se pingar uma gota desta solução sobre a superfície de um eléctrodo de carbono vítreo (BAS MF-2012) previamente polido e testado com uma solução de , obtendo-se deste modo um filme que cobria toda a superfície do eléctrodo e deixou-se o solvente evaporar a 80 °C durante 8-10h.

Na preparação das soluções tampão a pH 2.0 utilizou-se apenas água ultra-pura (18.2 MΩ cm, a 25 °C, Direct-Q 3 UV system, Millipore) e quantidades apropriadas de soluções padrão 0.01M H₂SO₄ and 0.01M Na₂SO₄. Imediatamente antes das medições fez-se a purga das soluções com azoto por um período mínimo de 5 min; durante a realização das experiências, estas mantiveram-se sob uma atmosfera de N₂.

7.2.7 Microscopia Eletrónica de Varrimento

A obtenção das imagens por microscopia eletrónica fez-se com o auxílio de um microscópio FE-SEM Hitachi SU70-47, operando a 30 kV, em modo de varrimento. A preparação das amostras fez-se colocando uma pequena porção diretamente sobre uma fita de carbono. Alternativamente, colocou-se a amostra numa solução de etanol ou água e fez-se a dispersão da amostra com o auxílio de um aparelho de ultra-sons. Retirou-se uma alíquota da suspensão, que se colocou numa lamela. Em qualquer caso, efetuou-se o posterior revestimento da amostra com um filme de carbono e deixou-se qualquer resíduo de solvente evaporar num excicador com sílica gel.

Para as análises de EDS (espectroscopia de energia dispersiva de raios-X), utilizou-se o mesmo aparelho, munido com um espectrofotómetro B-U Bruker QUANTAX 400. Os valores indicados resultam da média simples da análise em 3 pontos aleatórios da amostra.

7.2.8 Espectroscopia de massa MALDI-TOF

As amostras para MALDI-TOF obtiveram-se por dissolução dos compostos **1** e **2** (1 mg mL⁻¹) em CH₃CN/H₂O 4:1.

A aquisição dos espetros de MALDI-MS teve por base um aparelho MALDI-TOF/TOF Applied Biosystems 4800 Proteomics Analyzer (Applied Biosystems, Framingham, MA, USA), equipado com um laser de azoto a emitir a 337 nm. Nas medições utilizou-se como matriz ou o ácido α-ciano-4-hidroxicinâmico ou o ditranol. No primeiro caso, misturou-se 4 µL de uma solução de ácido α-ciano-4-hidroxicinâmico (10 mg mL⁻¹ CH₃CN/0.1% de uma solução aquosa de TFA 50/50) com 2 µL da solução contendo o polioxoanião e depositou-se um 1 µL desta mistura na palca de MALDI; no segundo caso, misturou-se 4 µL da matriz, ditranol (10 mg mL⁻¹ em metanol (0.1% TFA) com 2 µL da solução do POM, tendo-se em seguida depositado 1 µL desta mistura na placa de MALDI.

A aquisição dos espectros fez-se no modo positivo do refletor iónico, utilizando o método de extração retardada no intervalo 600 e 7000 m/z com *ca.* de 1500 impulsos de laser.

7.2.9 Medições magnéticas

A aquisição dos dados de susceptibilidade magnética DC fez-se utilizando um magnetómetro SQUIP MPMS-5S Quantum design, com opção RSO e aplicando-se um campo de 1kOe.

Para as medições, fez-se a compactação de uma amostra pulverizada (de forma a evitar orientações preferenciais com o campo externo e os eixos de medição magnéticos) e colocou-se a amostra assim preparada dentro de cápsula de gelatina diamagnética.

Os momentos magnéticos à temperatura ambiente obtiveram-se através do método de Evans utilizando um aparelho Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance MSB-MK I, calibrado com $[\text{HgCo}(\text{NCS})_4]$. As correções diamagnéticas tiveram como base a ref. [11].

7.2.10 Medições de luminescência

Nas medições de luminescência utilizou-se um espectrofotómetro Jobin Yvon-Spex HR460 acoplado a um fotomultiplicador Hamamatsu R928. Como fonte de excitação utilizou-se uma lâmpada de arco de Xe de 450 W, acoplada a um monocromador Jobin Yvon-Spex TRIAX 320.

Dados obtidos à temperatura ambiente. Efectuaram-se correções nos dados coligidos para os espectros de emissão (de acordo com a resposta espectral dos monocromadores e do detetor) e de excitação (de acordo com a distribuição espectral da fonte de excitação). Ainda assim, por vezes observou-se bandas relativas a difração de segunda ordem, que aparecem devido a limitações das redes de difração utilizadas nos monocromadores. Estas falhas levam a que o detetor registre um pico de emissão devido a uma emissão de radiação ao dobro do comprimento de onda de excitação, por não se ter colocado um filtro de corte de radiação apropriado [12,13].

7.2.11 Espectroscopia de emissão atómica por ICP e análise elementar

As análises químicas dos elementos Eu, Sm, Na, W, Al, Fe, Cr obtiveram-se por recurso a um espectrofotómetro Jobin Yvon 70 Plus no Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro. Em todos os casos, fez-se a digestão das amostras com uma mistura de ácidos nítrico e fluorídrico, que posteriormente se aqueceu num forno de microondas.

As análises dos elementos C, N e H efectuaram-se num analisador Leco CHNS-932, no Laboratório de Microanálises da Universidade de Aveiro.

7.3 Bibliografia

- [1] N.M. Gresley, W.P. Griffith, A.C. Laemmel, H.I.S. Nogueira, B.C. Parkin, Studies on polyoxo and polyperoxo-metalates part 51: Peroxide-catalysed oxidations with heteropolyperoxo-tungstates and -molybdates, *J. Mol. Catal. A Chem.* 117 (1997) 185–198.
- [2] A. Tézé, G. Hervé, R.G. Finke, D.K. Lyon, α -, β -, and γ -dodecatungstosilicic acids: isomers and related lacunary compounds, *Inorg. Synth.* 27 (1990) 85–96.
- [3] F. Zonnevijlle, C.M. Tourné, G.F. Tourné, Preparation and characterization of iron (III)-and rhodium (III)-containing heteropolytungstates. Identification of novel oxo-bridged iron (III) dimers, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2751–2757.
- [4] T.J.R. Weakley, Heteropolyanions containing two different heteroatoms. Part III. Cobalto(II)undecatungstophosphate and related anions, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* (1973) 341–344.
- [5] C.M. Tourné, G.F. Tourné, S.A. Malik, T.J.R. Weakley, Triheteropolyanions containing copper(II), manganese(II), or manganese(III), *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 3875–3890.
- [6] R.D. Peacock, T.J.R. Weakley, Heteropolytungstate complexes of the lanthanide elements. Part I. Preparation and reactions, *J. Chem. Soc. A.* (1971) 1836–1839.
- [7] W.P. Griffith, R.G.H. Moreea, H.I.S. Nogueira, Lanthanide complexes as oxidation catalysts for alcohols and alkenes, *Polyhedron*. 15 (1996) 3493–3500.
- [8] G.M. Sheldrick, A short history of SHELX, *Acta Crystallogr., Sect. A Found. Crystallogr.* 64 (2008) 112–122.
- [9] P.G. Rickert, M.R. Antonio, M.A. Firestone, K.-A. Kubatko, T. Szreder, J.F. Wishart, et al., Tetraalkylphosphonium polyoxometalates: electroactive, “task-specific” ionic liquids, *Dalt. Trans.* (2007) 529–531.
- [10] P.G. Rickert, M.R. Antonio, M.A. Firestone, K.-A. Kubatko, T. Szreder, J.F. Wishart, et al., Tetraalkylphosphonium polyoxometalate ionic liquids: novel, organic-inorganic hybrid materials., *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 4685–4692.
- [11] G.A. Bain, J.F. Berry, Diamagnetic corrections and Pascal’s constants, *J. Chem. Edu.* 85 (2008) 532–536.
- [12] J.R. Lakowicz, Chapter 2. Instrumentation for Fluorescence Spectroscopy, in: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 2006: pp. 27–51.

- [13] D. Tan, K. Sharafudeen, S. Zhou, J. Qiu, Comment on “Synthesis, functionalization and bioimaging applications of highly fluorescent carbon nanoparticles” by Sourov Chandra et al., *Nanoscale*, 2011, 3, 1533., *Nanoscale*. 4 (2012) 6664.